ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

VIERUNDDREISSIGSTER BAND

MIT 220 TEXTFIGUREN

(September — November 1925)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN
1925

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Seite

E. Gaviola und Peter Pringsheim, Eine versuchstechnische Ursache für die scheinbar zu geringe Polarisation der Resonanzstrahlung im magnetischen Felde. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1925) 1

Wolfgang Busse, Das photographische Schwärzungsgesetz für homogene Röntgenstrahlen. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1925) 11

Lydia Inge und Alexander Walther, Durchschlag von Isolatoren bei hohen Temperaturen. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli 1925) 15

V. S. Vrkljan, Bemerkung über die Form der Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen. (Eingegangen am 11. August 1925) 27

Hans Reichenbach, Über die physikalischen Konsequenzen der relativistischen Axiomatik. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1925) 32

G. I. Pokrowski, Über die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1925) 49

Ig. Tamm, Versuch einer quantitativen Fassung des Korrespondenzprinzips und die Berechnung der Intensitäten der Spektrallinien. I. (Eingegangen am 15. Juli 1925) 59

Adolf Smekal, Über „metastationäre" Atom- und Molekülzustände. (Eingegangen am 13. August 1925) 81

Hermann Rohmann, Über den elektrischen Kontakt zwischen glühender und kalter Elektrode im Vakuum. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1925) 94

Carl Leiss, Über zwei neue Monochromatoren mit Vorzerleger (Doppelmonochromatoren) für das sichtbare und das U.-V.-Gebiet. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1925) 103

W. J. H. Moll und H. C. Burger, Das Thermorelais. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. August 1925) 109

Dieselben, Empfindlichkeit und Leistungsfähigkeit eines Galvanometers. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. August 1925) 112

E. Perucca, Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1925) . . 120

J. Friese und E. Waetzmann, Absolute Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1925) 131

N. Bohr, Über die Wirkung von Atomen bei Stößen. (Eingegangen am 30. März 1925) 142

Georg Stetter, Die Massenbestimmung von „H"-Partikeln. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1925) 158

A. Predwoditelew, Über die spezifische Wärme der Wasserstoffmolekel. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 7. Juli 1925) 178

Paula Wolmeringer, Die Helligkeitsverteilung auf beleuchteten Zylinderflächen. Mit 26 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1925) . . . 184

Seite

P. Tartakowsky, Über den Diamagnetismus und den anomalen Zeemaneffekt. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1925) . . . 216

M. Czerny, Messungen im Rotationsspektrum des HCl im langwelligen Ultrarot. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1925) 227

B. Gudden und R. Pohl, Zum Nachweis des selektiven Photoeffekts. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1925) 245

Dieselben, Zur lichtelektrischen Leitung bei tiefen Temperaturen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1925) 249

Gotthold Becker, Über die Druckabhängigkeit der Absorption des Chlorwasserstoffs im Ultrarot. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1925) 255

O. Föppl, Trägheit und Äther. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. August 1925) 273

Carl Tingwaldt, Über den Einfluß der Entgasung einer von Kathodenstrahlen getroffenen Metallplatte auf die ausgelöste Elektronenstrahlung. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. August 1925) 280

Marietta Blau, Die photographische Wirkung von H-Strahlen aus Paraffin und Aluminium. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 11. August 1925) 285

F. Hund, Zur Deutung verwickelter Spektren. II. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1925) 296

B. Wwedensky, Über die Hautwirkung in Kreiszylindern mit komplexer Permeabilität. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1925) 309

W. L. Lewschin, Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. VI. (Eingegangen am 6. August 1925) 330

R. Luther, Ein mechanisch-graphisches Verfahren zum Eliminieren gemeinsamer Variablen aus 2 oder 3 Funktionen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1925) 337

H. Schüler und K. L. Wolf, Über Dispersionskonstanten und kritische Elektronengeschwindigkeiten des molekularen Wasserstoffs. (Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.) (Eingegangen am 12. September 1925) 343

M. v. Laue, Piezoelektrisch erzwungene Schwingungen von Quarzstäben. (Eingegangen am 1. August 1925) 347

P. Ehrenfest, Energieschwankungen im Strahlungsfeld oder Kristallgitter bei Superposition quantisierter Eigenschwingungen. (Eingegangen am 29. August 1925) 362

H. Gieseler und W. Grotrian, Über die Vervollständigung der Serien im Bleibogenspektrum. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 20. August 1925) 374

P. M. S. Blackett und J. Franck, Anregung von Spektren des Wasserstoffs durch Elektronenstoß. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. September 1925) 389

K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, Zur Mechanik der Elektronen und Lichtquanten. (Eingegangen am 31. August 1925) . . . 402

K. Weissenberg, Kristallbau und chemische Konstitution. 1. Mitteilung. Die Transformationseigenschaften der Objekte und ihre systematische und physikalische Bedeutung. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 23. Juli 1925) 406

Seite

K. Weissenberg, Kristallbau und chemische Konstitution. 2. Mitteilung. Die geometrische Strukturtheorie der Kristalle. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 23. Juli 1925) 420

Derselbe, Kristallbau und chemische Konstitution. 3. Mitteilung. Die Analyse des Kristallbaues. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 23. Juli 1925) 433

Wilhelm Anderson, Die physikalische Natur der Sonnenkorona. II. (Eingegangen am 31. August 1925) 453

G. Szivessy, Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1925) 474

H. Ludloff, Zur Termdarstellung der Hg H-Banden Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1925) 485

G. I. Pokrowski, Über die Helligkeit einer leuchtenden Schicht. (Eingegangen am 31. August 1925) 496

S. C. Roy, Die Anwendung der Lichtquanten in der Theorie der chemischen Reaktionsfähigkeit. (Eingegangen am 4. August 1925) 499

F. Reiche und W. Thomas, Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustand zugeordnet sind. (Eingegangen am 7. August 1925) 510

Walter Heitler, Zu Einsteins Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes. (Eingegangen am 13. August 1925) 526

Otto Klemperer, Über Geschwindigkeitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1925) 532

Wilhelm Schütz, Bemerkung zu einer Arbeit von H. Schulz: Kalkspatlinsen als Polarisatoren. (Eingegangen am 7. September 1925) . . . 545

Aurel Wintner, Berichtigung zu der Arbeit von A. Wintner: Störungstheorie und Perihelformel. (Eingegangen am 7. September 1925) . . 547

K. Butkow, Zur Bemerkung von F. Twyman über meine Arbeit: „Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers". (Eingegangen am 3. August 1925) . . . 548

A. Güntherschulze, Der normale Kathodenfall in Krypton und Xenon. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 5. September 1925) 549

E. G. Dymond, Dissoziation und Fluoreszenz von Joddampf. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1925) 553

Hildegard Stücklen, Das Linien- und Bandenabsorptionsspektrum des Kupfers und seine Feinstrukturlinien. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 14. August 1925) 562

W. Thomas, Zum quadratischen Starkeffekt der Alkalien. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1925) 586

Lucy Mensing, Zur Störungsmechanik der Molekülmodelle. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1925) 602

Dieselbe, Beitrag zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien. (Eingegangen am 1. September 1925) 611

H. Sponer, Anregungspotentiale der Bandenspektren des Stickstoffs. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1925) 622

A. H. Bucherer, Bemerkungen zur Erwiderung des Herrn G. Maneff auf meine Kritik seiner Gravitationsgleichung. (Eingegangen am 14. September 1925) 634

Seite

Ernst Friederich, Berichtigungen zu meiner Arbeit: Über bisher unbekannte Eigenschaften einfacher Verbindungen und Betrachtungen über die Arten des festen Zustandes. (Eingegangen am 20. September 1925) 637

T. Ehrenfest-Afanassjewa, Berichtigung zu der Arbeit: Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik 638

A. Günther-Schulze, Elektronenbahnen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1925) 639

W. Schottky, Über das Verdampfen von Elektronen. (Eingegangen am 26. September 1925) 645

A. Brill, Über den Entwicklungsgang der Sterne. (Eingegangen am 30. September 1925) 676

Otto Meißner, Geodätische Bemerkung zur Relativitätstheorie. (Eingegangen am 21. September 1925) 684

Hugo Stintzing, Eine mögliche Bedeutung der Tetraederzahlen im natürlichen System für die Atommassen und den Atombau. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1925) 686

M. La Rosa, Über die empirische Grundlage des ballistischen Prinzips der Lichtfortpflanzung. (Erwiderung an Herrn Prof. H. Thirring.) (Eingegangen am 3. Juni 1925) 698

Albino Antinori, Über den Ursprung des Johnsen-Rahbek-Effekts. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1925) 705

B. Trumpy, Maximalintensität und Breite der Hauptserienlinien des Natriums. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1925) 715

J. Holtsmark, Über die Absorption in Na-Dampf. (Eingegangen am 16. September 1925) 722

Gregor Wentzel, Zur modellmäßigen Interpretation der Erdalkalispektren. (Eingegangen am 15. August 1925) 730

Hartmut Kallmann und Max Bredig, Über die Ionisation des Wasserstoffs durch langsame Elektronen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 17. September 1925) 736

Heinrich Bruns, Über die Beeinflussung des Leitvermögens wässeriger Lösungen von Jodcadmium und Jodkalium durch Jod. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1925) 751

H. B. Dorgelo, Die Lebensdauer der metastabilen s_3- und s_5-Zustände des Neons. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 30. September 1925) 766

G. Eriksson und E. Hulthén, Über die Bandenspektra von Aluminium. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1925) 775

E. Fues, Was bedeutet die Separierbarkeit der Hamiltonschen Differentialgleichung für die Periodizität einer Bewegung? Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 3. Oktober 1925) 788

Otto Hahn und Lise Meitner, Die β-Strahlspektren von Radioactinium und seinen Zerfallsprodukten. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1925) 795

Lise Meitner, Die γ-Strahlung der Actiniumreihe und der Nachweis, daß die γ-Strahlen erst nach erfolgtem Atomzerfall emittiert werden. (Eingegangen am 20. Oktober 1925) 807

Seite

W. Bothe, Der Streukoeffizient für harte Röntgenstrahlen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 14. Oktober 1925) 819

Carl Müller, Registrierapparat zur direkten Aufnahme von Durchlässigkeitskurven absorbierender Substanzen und spektraler Effekte. (Mitteilung aus der Phys.-Techn. Reichsanstalt.) Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1925) 824

F. Hund, Versuch einer Ableitung der Gittertypen aus der Vorstellung des isotropen polarisierbaren Ions. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 16. Oktober 1925) 833

M. Born und P. Jordan, Zur Quantenmechanik. (Eingegangen am 27. September 1925) 858

A. Joffé und N. Dobronrawov, Beobachtungen über die Ausbreitung von Röntgenimpulsen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. August 1925) 889

E. Goldstein, Über sekundäre Magnetkanalstrahlen. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1925) 893

R. Ladenburg, Die diamagnetische und die paramagnetische Drehung der Polarisationsebene. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.) (Eingegangen am 31. August 1925) 898

F. Weigert, Zur Photochemie photographischer Schichten. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1925) 907

J. Eggert und W. Noddack, Zur Photochemie photographischer Schichten. Bemerkungen zu der vorangehenden Arbeit von F. Weigert. (Eingegangen am 16. Oktober 1925) 918

J. B. van Milaan, Intensitätsmessungen im Eisenspektrum. I. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 2. Oktober 1925) 921

Hans Fränz und Hartmut Kallmann, Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.) Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1925) 924

Autorenregister 951

Eine versuchstechnische Ursache für die scheinbar zu geringe Polarisation der Resonanzstrahlung im magnetischen Felde.

Von **E. Gaviola** und **Peter Pringsheim** in Berlin.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 7. August 1925.)

Es wird gezeigt, daß bei der Berechnung des Polarisationsgrades von Resonanzstrahlung das endliche Öffnungsverhältnis des erregenden und des zur Beobachtung gelangenden Strahlenbündels nicht vernachlässigt werden darf. Die entsprechenden Rechnungen werden für die Strahlung des Hg und Na durchgeführt; die so gewonnenen Resultate sind geeignet, die bisher bestehenden scheinbaren Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Beobachtung aufzuklären.

Der Polarisationsgrad der Resonanzstrahlung eines Dampfes in einem nicht zu schwachen Magnetfelde läßt sich bei jeder Stellung des elektrischen Vektors $\mathfrak{E}$ im Primärstrahl und jeder Orientierung der magnetischen Kraft $\mathfrak{H}$ für jede Beobachtungsrichtung $\mathfrak{R}$ nach Art und Größe vollkommen berechnen, wenn die Zeemanaufspaltung der betreffenden Linie und die relative Intensität der Komponenten bekannt ist. Die wirklich beobachteten Werte stimmen mit den so berechneten zwar überall qualitativ, niemals aber quantitativ überein [1]).

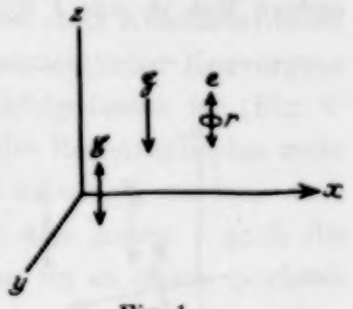


Fig. 1.

$\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H} \parallel Z$. Erregender Strahl streng $\parallel X$.

Für den einfachsten Fall der Aufspaltung in ein Triplett läßt sich das theoretisch zu erwartende Ergebnis am einfachsten übersehen, wenn — ohne damit eine Voraussetzung über den wirklichen Mechanismus zu machen — in jedem Atom drei unabhängige Resonatoren etwas verschiedener Frequenz angenommen werden: ein linearer Oszillator e, der $\parallel \mathfrak{H}$ liegt, und zwei Rotatoren r in der Ebene $\perp \mathfrak{H}$. Gewöhnlich nimmt man den erregenden Strahl streng parallel, etwa in der X-Richtung eines rechtwinkligen Koordinatensystems an und die Beobachtungsrichtung $\mathfrak{R}$ ebenso streng definiert, etwa $\parallel Y$; untersucht werden meist folgende Spezialfälle:

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 367, 1925. Dort findet sich auch eine Zusammenstellung der anderen einschlägigen Arbeiten.

I. $\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H} \parallel Z$; dann liegt auch $e \parallel Z$ und wird durch $\mathfrak{E}$ erregt, die r in der XY-Ebene bleiben unerregt, und im Fluoreszenzlicht erscheint auch nur ein elektrischer Vektor $\parallel Z$ (Fig. 1).

II. $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$; dies kann auf zweierlei Art erreicht werden: entweder $\mathfrak{E} \parallel Z$ und $\mathfrak{H} \parallel X$ (Fig. 2) oder $\mathfrak{E} \parallel Y$, $\mathfrak{H} \parallel Z$ (Fig. 3) — jedesmal liegt $e \perp \mathfrak{E}$

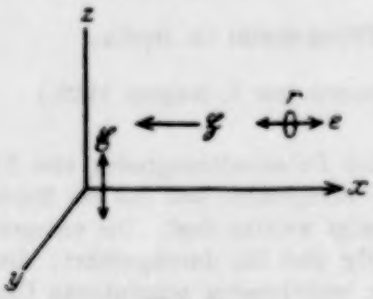


Fig. 2.
$\mathfrak{E} \parallel Z$, $\mathfrak{H} \parallel X$.
Erregender Strahl streng $\parallel X$.

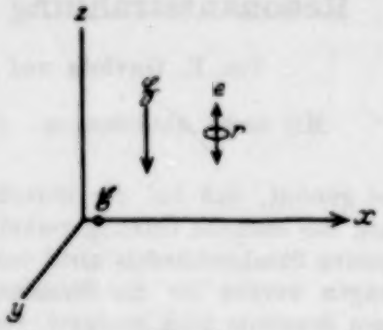


Fig. 3.
$\mathfrak{E} \parallel Y$, $\mathfrak{H} \parallel Z$.
Erregender Strahl streng $\parallel X$.

und bleibt unerregt, dagegen liegen die r das eine Mal in der YZ-, das andere Mal in der YX-Ebene, sie werden also beidemal durch $\mathfrak{E}$ erregt

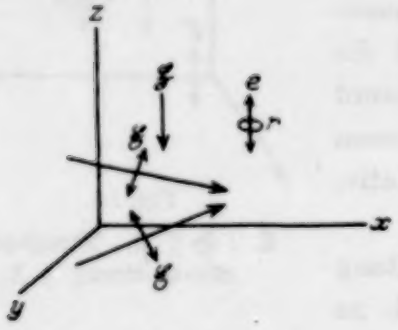


Fig. 4.
$\mathfrak{H} \parallel Z$. Erregender Strahl konvergent, angenähert $\parallel X$.

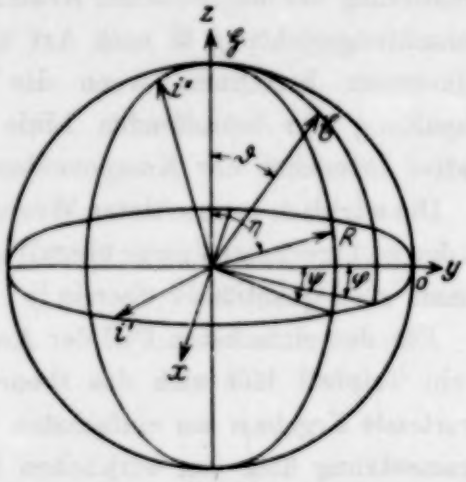


Fig. 5.
$\mathfrak{H} \parallel Z$. Elektrischer Primärvektor $\mathfrak{E}$ und Beobachtungsrichtung R beliebig im Raume orientiert.

und liefern für Beobachtung in der Y-Richtung streng linear polarisiertes Licht mit dem elektrischen Vektor $\parallel Z$ bzw. $\parallel X$.

Beobachtet wurden für die Hg-Resonanzlinie in Wahrheit von Wood und Ellett statt der zu erwartenden vollständigen Polarisation im Falle I 90 Proz., im Falle II nur 60 Proz. Läßt sich etwa die relativ gering-

fügige Differenz gegenüber dem theoretischen Werte im Falle I durch irgendwelche sekundären depolarisierenden Wirkungen erklären, so kann eine solche Deutung für das vollkommen abweichende Verhalten im Falle II sicher nicht ein zweites Mal herangezogen werden.

Ein prinzipieller Unterschied zwischen I und II besteht nun im folgenden: Wird im Falle I wirklich nur e angeregt, so ist das Resonanzlicht nicht nur $\parallel Y$, sondern für jede beliebige Blickrichtung $\Re$ vollständig polarisiert; im Falle II dagegen, wo nicht e, sondern die Rotoren r angeregt werden, ist die Sekundärstrahlung nur dann vollständig linear polarisiert, wenn $\Re$ genau in die YZ- (Fig. 2) bzw. die YX-Ebene (Fig. 3) fällt; in jeder anderen Richtung $\Re$ ist sie mehr oder weniger depolarisiert. Da man praktisch, vor allem bei photographischen Aufnahmen, immer mit einem endlichen Öffnungswinkel arbeitet, folgt so eine Depolarisation für II, die für I nicht eintritt.

Die gleiche Überlegung ist aber auch für den erregenden Strahl anzuwenden, der bei allen publizierten Beobachtungen nicht aus einem streng parallelen Bündel bestand; vielmehr wurden, um möglichste Flächenhelligkeit des Fluoreszenzlichtes zu erzielen, stets Kondensorlinsen verwandt, welche die erregende Strahlung mit beträchtlicher Konvergenz im Innern der Resonanzlampe vereinigen [1]). Infolgedessen ist (Fig. 4) sogar im Falle I keine vollkommene Polarisation des Resonanzlichtes mehr zu erwarten, da $\mathfrak{E}$ jetzt nicht mehr streng $\parallel Z$ schwingt, sondern auch Komponenten $\parallel X$ bzw. $\parallel Y$ besitzt: es werden also neben e auch die Rotoren r erregt, wodurch die Sekundärstrahlung bis zu einem gewissen Grade depolarisiert wird. Daß durch die Konvergenz des Primärstrahlenbündels die Depolarisation im Falle II noch stärker zunimmt, zeigt die exakte Rechnung. Um diese durchzuführen, nehmen wir an, daß $\mathfrak{H} \parallel Z$ liegen soll; der elektrische Vektor $\mathfrak{E}$ ist durch die Winkel φ, ϑ, die Beobachtungsrichtung R durch die Winkel ψ, η festgelegt. (Fig. 5.) Die Amplitude von $\mathfrak{E}$ sei $= 1$ gesetzt; dann läßt sich die Intensität der erregenden Strahlung ϱ zerlegen in die Komponenten

$$\perp \mathfrak{H} : \varrho' = \sin^2 \vartheta \quad \text{und} \quad \parallel \mathfrak{H} : \varrho'' = \cos^2 \vartheta. \tag{1}$$

Die ϱ proportionale Intensität i des in Richtung R ausgesandten Fluoreszenzlichtes läßt sich entsprechend zerlegen in eine Komponente i'', deren

[1]) Vgl. hierzu z. B. Fig. 1 bei Wood und Ellett, Phys. Rev. **24**, 247, 1924. oder Fig. 4 bei Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 95, 1924.

elektrischer Vektor in der durch $\mathfrak{R}$ gehenden Meridianebene liegt, und eine Komponente i'', deren elektrischer Vektor in der Äquatorebene liegt:

$$i = i' + i'', \tag{2}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} i'' &= \sin^2\eta \sum \frac{\frac{1}{2}\varrho' b_i' + \varrho'' b_i''}{b_i' + b_i''} b_i'' + \cos^2\eta \tfrac{1}{2} \sum \frac{\frac{1}{2}\varrho' b_i' + \varrho'' b_i''}{b_i' + b_i''} b_i', \\ i' &= \tfrac{1}{2} \sum \frac{\frac{1}{2}\varrho' b_i' + \varrho'' b_i''}{b_i' + b_i''} b_i'. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$ [1])

Ist das erregende Licht nicht streng parallel, so muß man, um die Gesamtintensität J in Richtung R zu erhalten, über alle Lagen von $\mathfrak{E}$, d. h. über die Winkel φ und ϑ integrieren:

$$J = \int_{\varphi} \int_{\vartheta} i \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = J' + J'', \tag{4}$$

wobei

$$J' = \int_{\varphi} \int_{\vartheta} i' \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi, \qquad J'' = \int_{\varphi} \int_{\vartheta} i'' \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi.$$

Um auch noch den endlichen Öffnungswinkel der Beobachtung zu berücksichtigen, muß über alle $\mathfrak{R}$, d. h. über die Winkel ψ, η integriert werden:

$$K = \int_{\psi} \int_{\eta} J \sin\eta \, d\eta \, d\psi = K' + K'', \tag{5}$$

wobei

$$K' = \int_{\psi} \int_{\eta} J' \sin\eta \, d\eta \, d\psi \quad \text{und} \quad K'' = \int_{\psi} \int_{\eta} J'' \sin\eta \, d\eta \, d\psi.$$

Daraus berechnet sich schließlich der Polarisationsgrad

$$p = \frac{K' - K''}{K' + K''}. \tag{6}$$

Für den relativ einfachen Fall der Hg-Resonanzlinie wird hier:

$$\left.\begin{aligned} i''_{Hg} &= \sin^2\eta \cos^2\vartheta + \tfrac{1}{2}\cos^2\eta \sin^2\vartheta \,[= \cos^2\vartheta + \tfrac{1}{2}\cos^2\eta\,(1 - 3\cos^2\vartheta)], \\ i'_{Hg} &= \tfrac{1}{2}\sin^2\vartheta \,[= \tfrac{1}{6}(1 - 3\cos^2\vartheta) - \tfrac{1}{3}]. \end{aligned}\right\} \tag{3'}$$

Setzt man dies in (4) und (5) ein, so erhält man durch Integration über φ, ϑ und ψ, η zwischen Grenzwerten 1 und 2:

$$\left.\begin{aligned} 3K'' &= \tfrac{1}{3}[\varphi]_1^2 [\psi]_1^2 \{[\cos^3\vartheta]_1^2 [\cos\eta\,(3 - \cos^2\eta)]_1^2 \\ &\quad + \tfrac{1}{2}[\cos\vartheta\,(3 - \cos^2\vartheta)]_1^2 [\cos^3\eta]_1^2\}, \\ 3K' &= [\varphi]_1^2 [\psi]_1^2 \tfrac{1}{2}[\cos\vartheta\,(3 - \cos^2\vartheta)]_1^2 [\cos\eta]_1^2. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wobei der Kürze halber gesetzt ist: $[\varphi]_1^2$ für $\varphi_1 - \varphi_2$ usf.

[1]) Formel (4) auf S. 375, l. c.

Es liege nun I.: $\mathfrak{E}$ angenähert $\| \mathfrak{H}$ und $\mathfrak{K}$ angenähert $\| Y$; dann sind die einzusetzenden Grenzen:

$$\varphi_1 = 0, \quad \varphi_2 = 2\pi; \quad \psi_1 = 0, \quad \psi_2 = \psi^*;$$
$$\vartheta_1 = 0, \quad \vartheta_2 = \vartheta^*; \quad \eta_1 = \eta^*, \quad \eta_2 = \frac{\pi}{2},$$

wobei ϑ^* bzw. $\frac{\pi}{2} - \eta^*$ den halben Öffnungswinkel des primären bzw. des sekundären Strahlenbündels bedeutet [1]). Setzt man diese Grenzen in (7) ein, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} K''_{Hg} &= \gamma_1 [1 - \cos^3 \vartheta^* - \tfrac{1}{2} \cos^2 \eta^* \cos \vartheta^* (1 - \cos^2 \vartheta^*)], \\ K'_{Hg} &= \gamma_1 [1 - \tfrac{1}{2} \cos \vartheta^* (3 - \cos^2 \vartheta^*)], \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

wobei

$$\gamma_1 = \frac{2\pi}{3} \psi^* \cos \eta^*$$

ist.

Oder es sei II.: $\mathfrak{E}$ angenähert $\| Y$, also $\perp \mathfrak{H}$, und wieder $\mathfrak{K}$ angenähert $\| Y$; dann bleiben für η und ψ die Grenzen die gleichen, dagegen muß man nun setzen:

$$\varphi_1 = 0, \quad \varphi_2 = \varphi^* \quad \text{und} \quad \vartheta_1 = \vartheta^*, \quad \vartheta_2 = \frac{\pi}{2};$$

$$\left.\begin{aligned} K''_{Hg} &= \gamma_2 [\cos^2 \vartheta^* + \tfrac{1}{2} \cos^2 \eta^* (1 - \cos^2 \vartheta^*)], \\ K'_{Hg} &= \gamma_2 \tfrac{1}{2} (3 - \cos^2 \vartheta^*), \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

wobei

$$\gamma_2 = \tfrac{1}{3} \psi^* \varphi^* \cos \eta^* \cos \vartheta^*$$

ist.

Aus (8) und (9) berechnet sich p für den Fall I und II gemäß der Formel (6):

Tabelle 1.

ϑ^*	$\frac{\pi}{2} - \eta^*$	
	5°	15°
5°	0,996	0,996
15	0,966	0,965
25	0,905	0,903

$\mathfrak{E} \| \mathfrak{H}$

ϑ^* = halber Öffnungswinkel der Erregung.

$\frac{\pi}{2} - \eta^*$ = halber Öffnungswinkel der Beobachtung.

Tabelle 2.

$\frac{\pi}{2} - \vartheta^*$	$\frac{\pi}{2} - \eta^*$	
	5°	15°
5°	0,985	0,955
15	0,908	0,874
25	0,772	0,745

$\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$

$\frac{\pi}{2} - \vartheta^*$ = halber Öffnungswinkel der Erregung.

$\frac{\pi}{2} - \eta^*$ = halber Öffnungswinkel der Beobachtung.

[1]) Die Begrenzung des Bereiches von y ist nicht als Kreis, sondern, um die Integration zu vereinfachen, aus zwei Parallel- und zwei Meridiankreisen bestehend angenommen.

Man sieht aus diesen Tabellen, daß, wennschon das Vorhandensein anderer depolarisierender Agenzien nicht ausgeschlossen zu sein braucht, die in der Einleitung genannte Diskrepanz zwischen Rechnung und Beobachtung unter Annahme durchaus möglicher Öffnungsverhältnisse sehr wohl aufgeklärt werden kann.

Prinzipiell liegen die Verhältnisse bei der Na-Resonanzstrahlung nicht anders, nur werden sie hier durch eine Reihe von Umständen weniger durchsichtig. 1. ist bis jetzt bei quantitativen Messungen immer nur die Gesamtemission untersucht worden, so daß der teilweise polarisierten D_2-Linie die stets ganz unpolarisierte D_1-Linie überlagert war; mit etwa 25 Proz. wird ihr Anteil an der totalen Strahlung angenähert richtig geschätzt sein; 2. ist wegen der besonderen Zeemanaufspaltung von D_2 in ein Sextett die Polarisation auch theoretisch nicht wie beim Hg vollkommen, sondern nur partiell, und zwar im Falle II (p_{II}) noch geringer als im Falle I (p_I); 3. ist der absolute Wert von p_I (und p_{II}) noch bedingt durch die Annahme über die relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten a, b und d, die in Fig. 6 in bekannter Weise schematisch dargestellt sind [1]). Die Annahme [2]) $a:b:d = 1:3:4$ dürfte zwar vermutlich richtig sein, doch ist es nützlich, zu zeigen, daß nur der Absolutwert von p_I, nicht aber das Verhältnis $p_I:p_{II}$ von ihr abhängt, daß also dieses Verhältnis in Experiment und Rechnung übereinstimmen muß, auch wenn man die Intensitätsrelation nicht kennt.

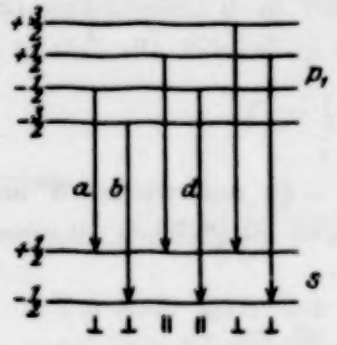


Fig. 6.
Zeeman-Niveauschema der Linie D_2.

Es ist nämlich für D_2:

$$p_I = \frac{d-a}{d+a}, \qquad p_{II} = \frac{b + a\dfrac{a-d}{a+\frac{1}{2}d}}{b + a\dfrac{a+d}{a+\frac{1}{2}d}}. \tag{10}$$

Hierzu kommt die Bedingung:

$$a + b = d,$$

---

[1]) Wegen der vollständigen Symmetrie des Zeemaneffektes genügt es, die eine Hälfte des Sextetts in der Rechnung zu berücksichtigen.

[2]) Der kürzeren Schreibweise halber ist für die allgemeineren Bezeichnungen unserer früheren Arbeit (S. 376) hier gesetzt: $a = b'_1$, $b = b'_2$, $d = 2\,b''_1$.

die besagt, daß bei ungeordneter Erregung D_2 als Ganzes unpolarisiert erscheint. Eliminiert man aus diesen drei Gleichungen die Intensitäten a, b und d, so erhält man:

$$p_{II} = \frac{p_I}{2 - p_I}^{1)} \qquad \text{oder auch} \qquad p_I : p_{II} = 2 - p_I. \tag{11}$$

Ist etwa $p_I = 60\,\text{Proz.} = 0{,}60$, wie es der oben angenommenen Intensitätsrelation entspricht, so wird zwangsläufig

$$p_{II} = \frac{0{,}6}{1{,}4} = 0{,}428.$$

Das durch Gleichung (11) festgelegte Verhältnis bleibt noch bestehen, wenn man in der Gesamtstrahlung, deren Polarisationsgrad gemessen wird, auch einen Anteil D_1 von unpolarisiertem D_1-Licht und das Vorhandensein irgendwelcher depolarisierender Störungen zuläßt: durch beides wird eine Herabsetzung des Polarisationsgrades verursacht, die diesem selbst proportional ist. Ist nämlich p der Wert, den man ohne Störungen für D_2 allein erhielte, so wird der durch Störungen depolarisierte Anteil αp betragen, während die Gesamtintensität um D_1 zunimmt; also wird der wirklich gemessene Polarisationsgrad:

$$p' = \frac{p - \alpha p}{1 + D_1} = p \frac{1 - \alpha}{1 + D_1} = p \cdot \beta.$$

Da β von p unabhängig ist und darum für p_I und p_{II} den gleichen Wert besitzt, ist also in der Tat:

$$p_I : p_{II} = p_I' : p_{II}'. \tag{12}$$

Die Werte p_I' und p_{II}' sind von Ellett[2]) gemessen worden, und zwar zu 0,448 und 0,28. Nimmt man als korrekten Wert für D_2 allein und ohne Störungen den oben angegebenen $p_I = 0{,}60$ an, so beträgt der durch den Anteil an D_2 und etwaige Störungen bestimmte depolarisierende Faktor bei den Ellettschen Versuchen

$$\beta = \frac{p_I'}{p_I} = \frac{0{,}448}{0{,}60} = 0{,}747,$$

also müßte durch Kombination von (11) und (12) sein:

$$p_{II}' = p_{II} \cdot \beta = 0{,}428 \,.\, 0{,}747 = 0{,}320.$$

Auch hier liegt also wieder das experimentell gemessene p_{II}' im Verhältnis zu p_I' zu niedrig, und zwar übersteigt die Differenz von 4 Proz. sicher den Versuchsfehler bei weitem; sie läßt sich dagegen wieder durch Berücksichtigung der endlichen Öffnung der Strahlenbündel erklären.

---

[1]) Diese Beziehung gilt auch für alle analogen Zeemanaufspaltungen.

[2]) Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 427, 1925.

Im übrigen ist jetzt genau zu verfahren, wie vorher für die Hg-Linie; für D_2 nimmt die Gleichung (3) die Form an:

$$\left.\begin{aligned} i''_{Na} &= \cos^2\vartheta + \tfrac{1}{2}\cos^2\eta\,(1-3\cos^2\vartheta) + \tfrac{1}{3} = \tfrac{1}{2}\,i''_{Hg} + \tfrac{1}{6}, \\ i'_{Na} &= \tfrac{1}{6}\,(5-3\cos^2\vartheta) = \tfrac{1}{2}\,i'_{Hg} + \tfrac{1}{6}, \end{aligned}\right\} \quad (3'')$$

wobei für Na und Hg gleiche absorbierte Intensitäten angenommen sind [1]).

Aus (3'') folgt

$$\left.\begin{aligned} i''_{Na} - i'_{Na} &= \tfrac{1}{2}\,(i''_{Hg} - i'_{Hg}), \\ i''_{Na} + i'_{Na} &= \tfrac{1}{2}\,(i''_{Hg} + i'_{Hg}) + \tfrac{1}{3}. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Das bedeutet aber, daß von der Gesamtintensität des Na D_2-Resonanzlichtes die Hälfte genau so polarisiert erscheint als ob sie von Hg-Dampf unter denselben Bedingungen ausgesandt wäre [2]). Die andere Hälfte wird vollkommen depolarisiert. Vom letzteren Lichte werden nur $\frac{2}{3}$ beobachtet, weil für $\frac{1}{3}$ der elektrische Vektor in Richtung der Beobachtung schwingt. Setzen wir wie vorher

$$i = i''_{Hg} + i'_{Hg},$$

so wird:

$$p^{Na} = \frac{i''_{Na} - i'_{Na}}{i''_{Na} + i'_{Na}} = \frac{i\,p^{Hg}}{i + \frac{2}{3}}.$$

Für $\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$ ist

$$i = 1, \quad p^{Hg} = 1 \quad \text{und} \quad p_{\mathrm{I}}^{Na} = \frac{1}{1+\frac{2}{3}} = 0{,}60.$$

Für $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$ ist

$$i = \tfrac{1}{2}, \quad p^{Hg} = 1 \quad \text{und} \quad p_{\mathrm{II}}^{Na} = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2}+\frac{2}{3}} = 0{,}428.$$

Die Zahlenkoeffizienten der Beziehungen (13) hängen durchaus von den angenommenen Intensitätsverhältnissen der Linien ab. Wenn man anstatt 1 : 3 : 4 1 : 1 : 2 setzt, wird

$$\left.\begin{aligned} i''_{Na} - i'_{Na} &= \tfrac{1}{4}\,(i''_{Hg} - i'_{Hg}), \\ i''_{Na} + i'_{Na} &= \tfrac{1}{4}\,(i''_{Hg} + i'_{Hg}) + \tfrac{2}{4}, \end{aligned}\right\} \quad (13')$$

d. h. $\frac{1}{4}$ des Na-Lichtes erscheint so polarisiert, als ob es von Hg ausgesandt wäre und der Rest wird depolarisiert. Allgemein wird der

---

[1]) Der Faktor $\frac{1}{2}$ auf der rechten Seite der Gleichungen (3'') muß trotz der scheinbaren Identität der Ausdrücke in Gleichung (3') und (3'') eingesetzt werden, weil (3') für Hg abgeleitet wurde unter der Annahme eines Intensitätsverhältnisses der Zeemantriplettkomponenten 1 : 1 : 2, also $i_{Hg} = 4$, in (3') dagegen für Na gesetzt wurde $a : b : c = 1 : 3 : 4$, also $i_{Na} = 8$. Soll also $i_{Hg} = i_{Na}$ gesetzt werden, so muß jede auf Na bezügliche Intensität mit $\frac{1}{2}$ multipliziert werden. Daß dagegen nur die eine Hälfte des vollständigen Na-Sextetts berücksichtigt wurde, spielt keine Rolle, da jede der beiden Hälften formal einen ganz identischen Beitrag liefert und man daher so rechnen darf, als wären wirklich nur drei Komponenten der doppelten Intensität vorhanden.

[2]) Die Differenz $i'' - i'$ mißt direkt die Intensität des linear polarisierten Anteils der Gesamtstrahlung.

linear polarisierte Anteil desto größer sein, je größer das Verhältnis $b:a$ (Fig. 6) ist.

Wenn man (3″) über alle Winkel integriert und die Grenzen wie oben [Gleichung (8)] ansetzt, erhält man

für den Fall I ($\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H} \parallel Z$, $R \parallel Y$)

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\gamma_1} K''_{Na} &= \frac{1}{2}\frac{1}{\gamma} K''_{Hg} + \frac{1}{2}(1 - \cos\vartheta^*), \\ \frac{1}{\gamma_1} K'_{Na} &= \frac{1}{2}\frac{1}{\gamma} K'_{Hg} + \frac{1}{2}(1 - \cos\vartheta^*) \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

und

$$p_{\mathrm{I}}^{Na} = \frac{J_1 p_{\mathrm{I}}^{Hg}}{J_1 + 2(1 - \cos\vartheta^*)}, \tag{15}$$

wobei

$$J_1 = \frac{1}{\gamma_1}(K''_{Hg} + K'_{Hg})$$

aus (8) rechnerisch zu bestimmen ist.

Analog für den Fall II ($\mathfrak{E} \parallel Y \perp \mathfrak{H}$, $R \parallel Y$)

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\gamma_2} K''_{Na} &= \frac{1}{2}\frac{1}{\gamma_2} K''_{Hg} + \frac{1}{2}, \\ \frac{1}{\gamma_2} K'_{Na} &= \frac{1}{2}\frac{1}{\gamma_2} K'_{Hg} + \frac{1}{2} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

und

$$p_{\mathrm{II}}^{Na} = \frac{J_{\mathrm{II}} p_{\mathrm{II}}^{Hg}}{J_{\mathrm{II}} + 2}, \tag{17}$$

wo

$$J_{\mathrm{II}} = \frac{1}{\gamma_2}(K''_{Hg} + K'_{Hg})$$

aus (9) zu bestimmen ist.

In den Tabellen 3 und 4 sind nach den Formeln (15) und (17) für verschiedene Öffnungswinkel die Werte von p_{I}^{Na} und p_{II}^{Na} berechnet unter der Voraussetzung, daß für vollkommen parallele Bündel $p_{\mathrm{I}}^{Na} = 0{,}600$ und $p_{\mathrm{II}}^{Na} = 0{,}428$ beträgt.

Tabelle 3.

ϑ^*	$\frac{\pi}{2} - \eta^*$	
	5^0	15^0
5^0	0,598	0,593
15	0,575	0,570
25	0,532	0.527

$\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$

Tabelle 4.

$\frac{\pi}{2} - \vartheta^*$	$\frac{\pi}{2} - \eta^*$	
	5^0	15^0
5^0	0,423	0,414
15	0,395	0,384
25	0,342	0,333

$\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$

Die Tabellen zeigen, daß bei gleichen Öffnungswinkeln wirklich p_{II}^{Na} relativ stärker heruntergedrückt wird als p_{I}^{Na}.

Ganz allgemein aber geht aus diesen Betrachtungen hervor, daß mit den theoretischen Werten streng übereinstimmende für die gemessenen Polarisationsgrade nur dann zu erwarten sind, wenn das erregende Licht sowohl als das zur Beobachtung gelangende aus vollkommen parallelen Strahlenbündeln besteht. Ist das nicht erfüllt, so müssen damit die Resultate verschiedener Beobachter quantitativ verglichen werden können, auch die verwandten Öffnungsverhältnisse angegeben werden. Zum Schluß sei noch auf einen kleinen Irrtum in der Arbeit von Ellett hingewiesen: er spricht in Anmerkung 3, S. 431, l. c. die Meinung aus, daß man nach der Erklärung, wie sie von verschiedenen Autoren aus dem Zeemaneffekt gegeben wurde, gänzliche Depolarisation der Natriumfluoreszenzstrahlung erwarten müßte, wenn das Primärlicht (in Richtung x sich fortpflanzend) unpolarisiert ist und $\mathfrak{H} \parallel Z$, $\mathfrak{R} \parallel Y$ liegt (also wie in Fig. 1); wie Ellett zu diesem irrigen Schluß gelangt, läßt sich wohl vermuten, entzieht sich jedoch der Diskussion, da er seine Rechnungsweise nicht angibt. Dagegen haben wir (l. c., S. 376) nach unseren Formeln auch für diesen Fall p berechnet und erhalten für D_2 allein 17,5 Proz., für die Gesamtstrahlung also etwa 14 Proz., was mit dem von Ellett gemessenen Wert von 14,2 Proz. selbst ohne Korrektion für das endliche Öffnungsverhältnis befriedigend übereinstimmt; dieses spielt hier, wo durch das unpolarisierte Primärlicht unter allen Umständen gleichzeitig e und die r angeregt werden, wie sich leicht einsehen läßt, eine relativ sehr viel kleinere Rolle.

Zusammenfassung. 1. Durch nicht vollkommene Parallelität des erregenden und des zur Beobachtung gelangenden Strahlenbündels ist der beobachtete Polarisationsgrad der Hg-Resonanzstrahlung geringer als der theoretisch zu erwartende, und zwar ist die Abweichung größer, wenn $\mathfrak{H} \perp \mathfrak{E}$, als wenn $\mathfrak{H} \parallel \mathfrak{E}$ liegt, was bisherige scheinbare Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Beobachtung aufklären kann.

2. Für die D-Resonanzstrahlung ist das Verhältnis zwischen den Polarisationsgraden p_I für $\mathfrak{E} \parallel \mathfrak{H}$ und p_II für $\mathfrak{E} \perp \mathfrak{H}$ unabhängig von dem Intensitätsverhältnis zwischen den einzelnen Zeemankomponenten von D_2, sowie auch vom Einfluß etwaiger depolarisierender Wirkungen und der Größe des Anteils von D_1 an der Gesamtstrahlung: einem vorgegebenen p_I entspricht zwangsläufig ein bestimmtes p_II.

3. Die für die Na-Fluoreszenz gefundene zu geringe Polarisation p_II gegenüber p_I läßt sich gleichfalls durch die endlichen Öffnungswinkel des primären und sekundären Strahlenbündels erklären.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1925.

Das photographische Schwärzungsgesetz für homogene Röntgenstrahlen.

Von **Wolfgang Busse** in Stuttgart.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1925.)

Aufnahmen von Zeitkurven bis zur Schwärzung $S = 1$ mit gefilterter Mo-Strahlung und mit spektral zerlegter Wolframstrahlung.

Über die Gesetze der Einwirkung der Röntgenstrahlen auf die photographische Platte liegen verschiedene Arbeiten vor.

Friedrich und Koch[1]) untersuchten mit praktisch homogenen Röntgenstrahlen, die sie durch Anregung der charakteristischen Eigenstrahlung verschiedener Metallbleche erzeugten, die Intensitätsschwärzungskurve und fanden bei Verwendung von Schleussner-Röntgenplatten und Rodinal und bei der von ihnen angegebenen Entwicklungsweise lineare Proportionalität zwischen Intensität und Schwärzung, woraus infolge der Gültigkeit des Bunsenschen Gesetzes[2]) das gleiche für die zeitliche Abhängigkeit der Schwärzung folgen würde. Eine eingehende Untersuchung der Zeitkurve wurde von Glocker und Traub[2]) unternommen. Die Verff. erzeugten ebenfalls praktisch homogene Röntgenstrahlung durch Anregung der charakteristischen Eigenstrahlung und fanden bei Verwendung von Hauff-Röntgenplatten und Hauff-Adurolentwickler bei geeigneter Entwicklungsweise geradlinigen Verlauf bis ungefähr zur Schwärzung $S = 0{,}6$ nach Abzug des Schleiers. Ebenso findet Bouwers[3]) bei heterogener Strahlung, Sensimaplatten und Rodinalentwickler im Anfangsteil einen geradlinigen Verlauf der Schwärzungskurve. Über den großen Einfluß des Entwickelns auf die Gestalt der Schwärzungskurve ist von Schlechter[4]) eine Untersuchung angestellt worden, die zu dem Resultat führte, daß sich mit jedem der gebräuchlichen Entwickler bei geeigneter Zusammensetzung, Temperatur und Entwicklungsdauer eine im Anfang geradlinige Schwärzungskurve erzielen läßt. Neuerdings hat nun Jönssen[5]) bei Verwendung von Spektrallinien eine Schwärzungskurve gefunden, die von Anfang an konvex verläuft. Über Platten und Ent-

[1]) Ann. d. Phys. **45**, 399—418, 1914.
[2]) Phys. ZS. **22**, 345—352, 1921.
[3]) ZS. f. Phys. **14**, 374—382, 1923.
[4]) E. Schlechter, Dissert. Stuttgart 1922, vgl. auch R. Glocker, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **29**, 100, 1922.
[5]) Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 14, 1924.

wicklung gibt Jönssen an, daß er Agfa Extrarapid und Eklipse-Imperialplatten verwandte und Metholhydrochinon von „üblicher" Zusammensetzung ohne Berücksichtigung der Temperatur — er arbeitete bei Zimmertemperatur — benutzte [1]).

Für die Intensitätsmessung der Röntgenstrahlen ist nun die Frage des linearen Anstieges der Schwärzungskurve von grundlegender Bedeutung [2]). Für die abweichenden Resultate Jönssens lassen sich eine Reihe von Erklärungen anführen. Zunächst erscheint es möglich, daß der Übergang zu streng homogenen Strahlen — Jönssen verwandte die K_α- und K_β-Linien von Cu, Ni, Co und Fe — einen Einfluß auf die Form der Schwärzungskurve hat und daß sich diese mit der Wellenlänge ändert. Allerdings konnten Glocker und Traub bei verschiedenen Wellenlängen ihrer praktisch homogenen Röntgenstrahlen keinen Unterschied in der Form der Schwärzungskurve finden, ebensowenig Bouwers, der durch geeignete Filter aus der Platin-, Molybdän- und Kupferstrahlung die K_α-Linie herausfiltrierte. Eine zweite Möglichkeit der Erklärung ist die, daß nicht der Übergang zur streng homogenen Strahlung, sondern der Übergang von der bisher üblichen flächenförmigen zur strichförmigen Schwärzungsmarke die Formänderung der Schwärzungskurve bewirkte (Diffusionseinflüsse des Entwicklers). Die dritte Möglichkeit endlich liegt in einer Verschiedenheit der von Glocker-Traub bzw. Jönssen verwandten Entwicklungsweise.

Zur Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten wurden nun die früheren Versuche von Glocker und Traub mit streng homogener Röntgenstrahlung und mit flächen- und linienförmigen Schwärzungsmarken bei der früheren Entwicklungsweise wiederholt. Eine Homogenisierung der Röntgenstrahlung wurde dadurch erreicht, daß die K-Strahlung einer Molybdänantikathode durch ein Zirkonfilter gefiltert wurde. Als solches diente eine Lösung von 0,8 g $ZrOCl_2 . 8 H_2O$ pro ccm bei $^1/_2$ cm Dicke; bei einer photometrischen Bestimmung ergab sich für K_α/K_β das Intensitätsverhältnis 25 : 1. Die günstigste Röhrenspannung wurde durch mehrere Spektralaufnahmen mit einem Seemannspektographen ermittelt. Um ganz konstante Strahlung zu erhalten wurde die Glühkathodenröhre,

---

[1]) Die Bemerkung bei Jönssen, daß Glocker und Traub linearen Anstieg bis $S = 0{,}6$ ohne Rücksicht auf die Art des Entwickelns gefunden hätten, dürfte ein Druckfehler sein. Es soll wohl heißen: Ohne Rücksicht auf die Art des Entwicklers.

[2]) Vgl. z. B.: Die Anwendung bei Röntgenanalysen, R. Glocker und W. Frohnmayer, Ann. d. Phys. **76**, 369, 1925.

deren Antikathode mit fließendem Wasser gekühlt wurde, ohne Zwischenschaltung eines Hochspannungsgleichrichters an einen Wechselstromtransformator angeschlossen, dessen Umformer von einer großen 220 Volt Akkumulatorenbatterie gespeist wurde. Den Heizstrom lieferte eine zweite kleinere Akkumulatorenbatterie. Durch wiederholte Versuche wurde festgestellt, daß bei gleichem Ausschlag des Primärvoltmeters und des Milliamperemeters genau gleiche Strahlungsintensitäten reproduziert werden konnten.

Es wurde nun zunächst die Schwärzung bestrahlter Flächen von der Größe 12×24 mm untersucht. Wie früher wurden mit derselben Aufnahmekamera sechs Felder, je zweimal auf eine Hauff-Röntgenplatte gedruckt. Die Platten wurden in Hauff-Adurolentwickler (1 : 5 verdünnt) mit geringem Bromkalizusatz [fünf Tropfen einer Lösung 1 : 10 auf 90 ccm Entwickler][1]), bei 18 bis 18,5° C (auf die Konstanthaltung der Temperatur wurde besonders geachtet) 6 bis $6^1/_4$ Min. entwickelt und weiter wie

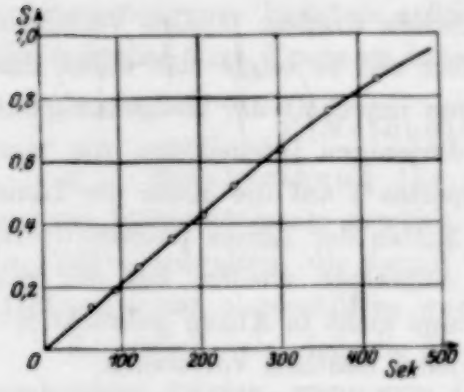


Fig. 1.

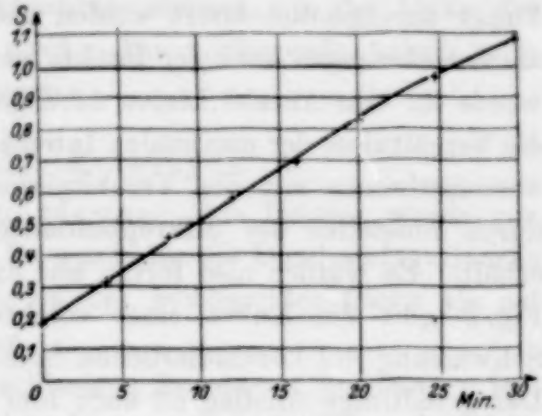


Fig. 2.

üblich behandelt. Die Platten wurden mit einem Martensphotometer photometriert, und zwar jedes Feld an zwei verschiedenen Stellen. Eine typische Kurve ist in Fig. 1 dargestellt. Sie zeigt unzweifelhaft linearen Anstieg bis $S = 0{,}65$ nach Abzug des Schleiers.

Mit der gleichen Strahlung wurden sodann unter Benutzung eines Haddingschen Spektrographen, dessen Kristall entfernt war, linienförmige Schwärzungsmarken von 0,15 mm Breite erzeugt. Bei der Schwärzungsmessung mit dem Hartmannschen Mikrophotometer, das am Plattenort einen Bezirk von 0,04 mm ausblendete, wurde auf die Mitte der Linien

[1]) Wurde der konzentrierte Entwickler einer frischen Flasche entnommen, so erstreckte sich der lineare Teil der Schwärzungskurve weniger weit, als bei Entnahme aus einer angebrauchten, teilweise mit Luft gefüllten Flasche. Im letzteren Falle unterblieb daher der Bromkalizusatz.

eingestellt. Jede Expositionszeit war durch zwei Linien vertreten. Es ergaben sich wieder Schwärzungskurven, die bis $S = 0{,}8$ sehr guten linearen Anstieg zeigten.

Zum Schluß wurde der Schwärzungsverlauf an Spektrallinien selbst untersucht, und zwar wurde dafür die K_{a_1}-Linie des Wolframs gewählt. In die hintere Kassette eines Seemannspektrographen wurde eine 1 mm dicke Bleiplatte gelegt, welche an der Stelle des K_a-Dubletts eine kleine rechteckige Öffnung besaß, hinter der eine photographische Platte von kleinerem Format, wie es die Kassette besaß, vorbeigeführt werden konnte. Man konnte somit das K_a-Dublett des Wolframs, das deutlich getrennt war, mehrfach auf die Platte drucken. Die Aufnahmen wurden am Neo-Intensivreformapparat (135 kV, 5 mA) mit stillstehendem Spektrographen mit Lochkameramethode (Spaltweite 0,2 mm, Steinsalzkristall) gemacht. Wegen der Intensitätsänderung innerhalb der Spektrallinie müßten hier eigentlich die Linien in ihrer Breitenrichtung von Punkt zu Punkt durchphotometriert werden und dann die maximalen Intensitäten als Schwärzungen analoger Punkte verglichen werden. Dieses Verfahren wurde für eine Anzahl Linien durchgeführt und es zeigte sich dabei, daß die Verhältnisse der maximalen Intensitäten innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen mit den Verhältnissen derjenigen Intensitäten, die man durch Einstellen des Mikrophotometerspaltes[1]) auf die Mitte der Linie erhält. Es wurden also fortan nur die Mitten der Linien photometriert. Fig. 2 gibt die Kurve einer solchen Aufnahme wieder, bei der die Schwärzung des kontinuierlichen Spektrums nicht in Abzug gebracht ist. Der geradlinige Anstieg ist auch hier wieder deutlich vorhanden.

Zusammenfassung. Der von Glocker und Traub gefundene lineare Anstieg der Schwärzungskurve bei heterogenen und praktisch homogenen Röntgenstrahlen und flächenförmiger Bestrahlungstellen bleibt erhalten, wenn man zu streng homogener Strahlung und linienförmiger Schwärzungsmarke übergeht. Der andersartige Verlauf der Schwärzungskurve bei Jönssen kann offenbar nur durch die andersartige Entwicklungsweise verursacht sein.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, deren Durchführung der Unterstützung der Helmholtzgesellschaft zu danken ist, möchte ich Herrn Professor Dr. Glocker meinen freundlichsten Dank aussprechen.

[1]) Am Plattenort befand sich stets eine Blende zur Behebung des Schwarzschildschen Fehlereinflusses.

Durchschlag von Isolatoren bei hohen Temperaturen.

Von **Lydia Inge** und **Alexander Walther** in Leningrad.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Juli.)

Es wird die Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Dicke des Isolators für Steinsalz im Temperaturintervall von 400 bis 700° C experimentell ermittelt. Die entsprechenden Kurven werden diskutiert, wobei es sich herausstellt, daß sie nur in dem Teil, der kleinen Dicken entspricht, die theoretisch geforderte Form haben.

In unserer vorigen, zusammen mit N. Semenoff ausgeführten Arbeit[1]) haben wir gezeigt, daß der Durchschlag von Steinsalz bei hohen Temperaturen mit guter Genauigkeit durch die Wärmetheorie von Wagner-Rogowski beschrieben wird. Es ergab sich nämlich, daß der Temperaturgang der Durchschlagspannung mit dem von der Theorie geforderten genau zusammenfällt. Unklar blieb die Frage, inwiefern die theoretische Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Dicke des durchgeschlagenen Isolators erfüllt wird. Die vorliegende Arbeit hatte die Aufgabe, diese Frage zu beantworten.

I. Methodik der Messungen.

§ 1. **Beschreibung der Anordnung.** Als Isolator wurde von uns wie früher Steinsalz gewählt. Es wurde für die Durchschlagversuche in Platten gespalten, die darauf bis zu der gewünschten Dicke bis auf 0,02 mm genau abgeschliffen wurden.

Es erwies sich, daß die Beobachtungen bedeutend bestimmter und eindeutiger wurden, wenn man Elektroden mit geringer Wärmeleitfähigkeit nahm. Die in unserer vorigen Arbeit beschriebene Anordnung wurde deshalb etwas abgeändert. Unmittelbar am Isolator A (Fig. 1 a) lagen zwei Platten aus demselben Steinsalz, das durchgeschlagen wurde, BB, die als Elektroden dienten. Um sie leitend zu machen, wurden sie mit dünner Nickelfolie belegt. Diese Elektroden wurden weiter zwischen zwei Kupferblöcken CC eingeklammert, die die Aufgabe hatten, die Temperatur an den äußeren Grenzflächen der Elektroden während des Durchschlagversuches konstant zu halten. Die Kupferblöcke waren weiter auf Quarz- oder Glasröhren montiert. Der Isolator wurde samt den Elektroden in einen elektrischen Ofen gesteckt, in dem er bis zu der gewünschten Temperatur erwärmt wurde.

---

[1]) Lydia Inge, N. Semenoff und Alexander Walther, ZS. f. Phys. **32**, 273, 1925.

Der Umschlag aus Nickelfolie hatte die in der Fig. 1b gegebene Form von zwei Kreisflächen, die durch einen engeren Streifen verbunden waren. Einer von diesen Kreisen wurde zwischen den Isolator und die Salzelektrode, der andere zwischen die Elektrode und den Kupferblock gelegt. Die Breite des Streifens konnte leicht dermaßen gewählt werden, daß beinahe die ganze Wärmeabfuhr (etwa 99 Proz.) durch die Salzelektroden geschah, während der Strom ausschließlich durch die Nickelfolie ging. Die Fläche der Elektroden und Kreise wurde derart bemessen, daß sich selbst bei großen Dicken des Isolators das Feld als eindimensional betrachten ließ, und der Randeffekt vernachlässigt werden konnte.

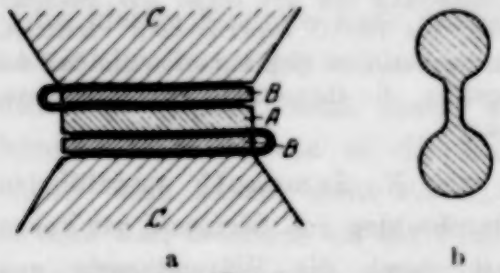


Fig. 1.

§ 2. Temperaturmessung. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes gemessen, das in den oberen Kupferblock eingeführt war. Es wurde das Thermopaar Fe-Konstantan gewählt, das eine große elektromotorische Kraft hat und bis zu den höchsten erforderlichen Temperaturen (700° C) eine gute Konstanz aufweist.

Die Genauigkeit der Temperaturmessung konnte noch durch folgende zwei Fehlerquellen bedeutend beeinflußt werden: Erstens konnte, wenn selbst das Temperaturgleichgewicht erreicht war, die Temperatur des Isolators von derjenigen der Elektroden konstant um einige Grade abweichen. Zweitens war es möglich, daß während des Durchschlagversuches selbst die erzeugte Wärmemenge die Kupferblöcke erwärmte und die Grenzbedingungen etwas änderte. Der erste Umstand erforderte eine gründliche Wärmeisolation des ganzen Ofens. Spezielle Versuche zeigten, daß bei gehörigen Vorsichtsmaßregeln der Temperaturunterschied zwischen dem Isolator und dem Kupferblock 1° bis 2° nicht überschritt. Die zweite Fehlerquelle wurde durch die bedeutende Masse und gute Wärmeleitfähigkeit der Kupferblöcke bekämpft.

Die Genauigkeit der Temperatureinstellung konnte folglich bei unseren Versuchen zu 2° geschätzt werden. Die Genauigkeit der direkten Temperaturablesung am Meßinstrument betrug 1°. Der mögliche Fehler der Temperaturbestimmung dürfte somit 3° nicht übersteigen.

§ 3. Spannungsmessung. Die Spannung wurde einem 3000 Volt 6 kW-Transformator, in den Fällen, wo eine größere Spannung nötig war, einem 16000 Volt 6 kW-Transformator entnommen. Beide wurden

durch Wechselstrom von 50 Perioden gespeist. Die grobe Regulierung der Spannung geschah durch Umschaltung der Sektionen der Transformatoren; weiter wurde sie durch einen in den primären Stromkreis eingeführten Rheostat nachreguliert. Die Spannung wurde entweder unmittelbar an einem elektrodynamischen Voltmeter abgelesen, oder aus der primären Spannung und dem Übersetzungsverhältnis des Transformators bestimmt. Um einen Spannungsabfall bei Änderung des Widerstandes des Isolators zu verhüten, wurde parallel zum Isolator ein konstanter Widerstand geschaltet, der bedeutend kleiner als derjenige des Isolators war.

§ 4. Der Gang des Durchschlagversuches und die Wahl der Exposition. Nachdem sich die Temperatur im Ofen eingestellt hatte, wurde an die Elektroden eine Spannungsdifferenz gelegt, und einige Zeit (2 bis 10 Minuten) unverändert gehalten. Diese Zeitdauer wollen wir Exposition nennen. Fand der Durchschlag nicht statt, so wurde die Spannung ausgeschaltet, und nach einigen Minuten eine neue gegenüber der früheren etwas vergrößerte (um 2 bis 3 Proz.) Spannungsdifferenz an die Elektroden gelegt. So wurde die Spannung stoßweise vergrößert, bis der Isolator durchgeschlagen wurde, was man an einem plötzlichen Spannungsabfall am Voltmeter erkannte. Zwischen den einzelnen Durchschlagproben wurden Pausen gemacht, um die Proben gleichwertig zu machen, d. h. damit sich die Resultate der einzelnen Proben nicht überlagerten.

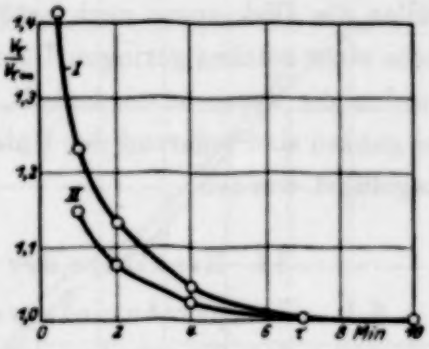


Fig. 2.

Eine große Vorsicht erforderte die richtige Wahl der Exposition τ. Es wäre wünschenswert, bei solchen Expositionen zu messen, bei denen eine weitere Vergrößerung der Dauer keine Verminderung der Durchschlagspannung zur Folge hätte. Eine solche Exposition wollen wir Grenzexposition τ_∞ nennen. Da ihre Dauer sowohl von der Dicke des Isolators, als auch von der Temperatur abhängen konnte, mußte eine ganze Reihe von Vorversuchen unternommen werden, um sie experimentell zu bestimmen. Zwei solche Kurven sind in der Fig. 2 vorgeführt, eine für eine Dicke des Isolators von 3,35 mm (I), die andere von 9,3 mm (II), beide für 500° C. Längs der Abszissenachse ist die Dauer der Exposition τ, längs der Ordinatenachse die relative Durchschlagspannung $V_\tau / V_{\tau\infty}$

($V_{\tau\infty}$ ist die Durchschlagspannung bei $\tau = \infty$) abgetragen. Bei den Bedingungen, die der Fig. 2 entsprechen, läßt sich mit guter Genauigkeit $\tau_\infty = 7$ Minuten nehmen. Zu lange Expositionen haben den Nachteil, daß bei ihnen die im Isolator entstehende Wärmemenge die Metallblöcke am Ende zu erwärmen beginnt. Es ist uns aber gelungen, überall ein solches τ zu finden, das τ_∞ genügend nahe ist und die Grenzbedingungen nur unbedeutend stört.

§ 5. Genauigkeit der Messungen. Der größeren Zuverlässigkeit halber wurden viele von den Versuchen doppelt angestellt, entweder dadurch, daß man der Reihe nach zwei identische Versuche ausführte, oder indem man nach einer Serie von anderen Versuchen zu den früheren Bedingungen wiederkehrte. Die Genauigkeit, mit der zwei identische Versuche übereinstimmen, betrug 2 bis 3 Proz. Zwar war in einigen Fällen die Diskrepanz auch größer, dann aber ließ sich meistens die Ursache einer solchen geringen Übereinstimmung angeben. In diesem Falle wurden die Versuche wiederholt, bis man zu eindeutigen Resultaten kam. Im ganzen sind während der Untersuchung bis zu 500 einzelne Messungen ausgeführt worden.

II. Resultate der Messungen (Fig. 3 bis 8).

§ 1. Temperaturintervall. Es ist uns gelungen, bei unseren Messungen das Temperaturintervall von 400° bis 700° C auszufüllen. Eine größere Erweiterung des Intervalls stößt auf folgende Schwierigkeiten:

Bei Temperaturen, die niedriger als 400° sind, werden die Durchschlagspannungen so hoch, daß ein intensives Sprühen beginnt. Dadurch werden die Werte der Durchschlagspannungen selbst außerordentlich beeinflußt, und zwar verkleinert. Um zuverlässige Resultate zu bekommen, muß das Sprühen verhütet werden; bei unserer Anordnung war es aber nicht möglich.

Bei Temperaturen, die höher als 700° sind, werden die Messungen ebenfalls schwierig, erstens wegen der hohen Temperatur selbst, zweitens wegen der Nähe des Schmelzpunktes des Steinsalzes. Da aber gerade die Durchschlagspannung eines Isolators in der Nähe seines Schmelzpunktes ein bedeutendes Interesse darstellt, soll diese Frage von uns in kurzem in Angriff genommen werden.

§ 2. Die Resultate der Messungen. Die Dicken d der durchgeschlagenen Platten lagen zwischen 1 mm und 15 mm; in einigen wenigen Fällen wurde bis zu Dicken von 29 mm vorgeschritten. Die Messungen

wurden für zwei Dicken der Salzelektroden δ ausgeführt, nämlich 1 mm und 4 mm.

In den Fig. 3 bis 8 sind alle von uns beobachteten Werte der Durchschlagspannungen aufgetragen[1]; nur einige sicher falsche sind fortgelassen. Die Werte, die verschiedenen Bedingungen entsprechen (verschiedene Dicken der Elektroden, verschiedene Serien von Beobachtungen), sind verschieden bezeichnet. Die Kurven sind durch die Punkte geführt, die, unserer Meinung nach, die zuverlässigsten sind.

Wir wollen noch auf einige Einzelheiten der Messungen hinweisen:

$t = 400^0$ (Fig. 3). Eine Serie von Beobachtungen. Bei Dicken,

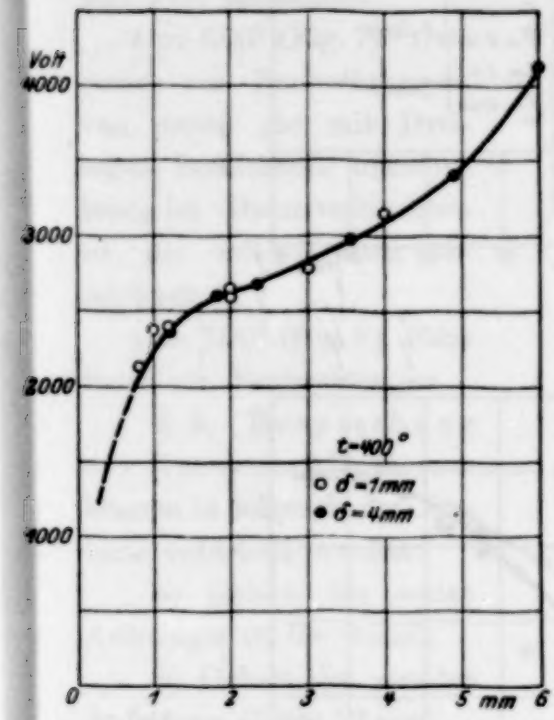


Fig. 3.

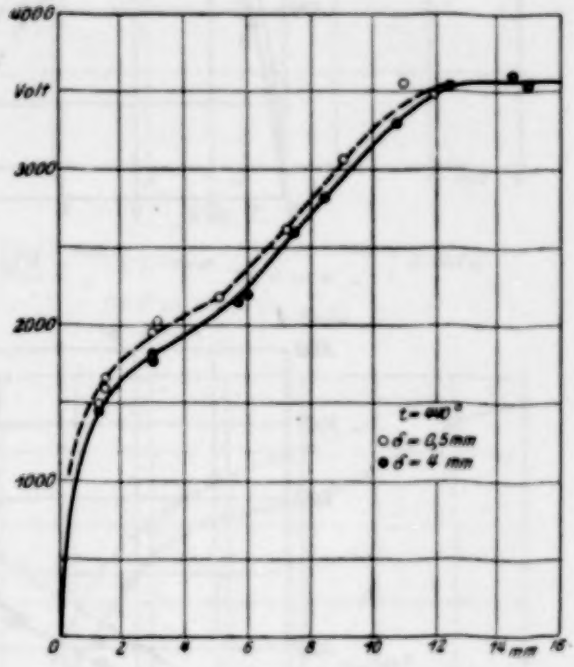


Fig. 4.

die 6 mm übertreffen, werden die Messungen wegen des Sprühens unsicher.

$t = 440^0$ (Fig. 4). Zwei Serien von Beobachtungen, die sich dadurch unterscheiden, daß die Spannung von verschiedenen Transformatoren abgenommen wurde. Die Resultate der Messungen decken sich vollkommen.

$t = 500^0$ (Fig. 5). Vier Serien von Beobachtungen. Die Kurve diente als Eichkurve, und wir kehrten zu ihr zurück, sobald wir uns von der richtigen Arbeit der Anordnung überzeugen wollten. Die durch

[1]) Es werden überall die effektiven Werte der Spannungen angeführt.

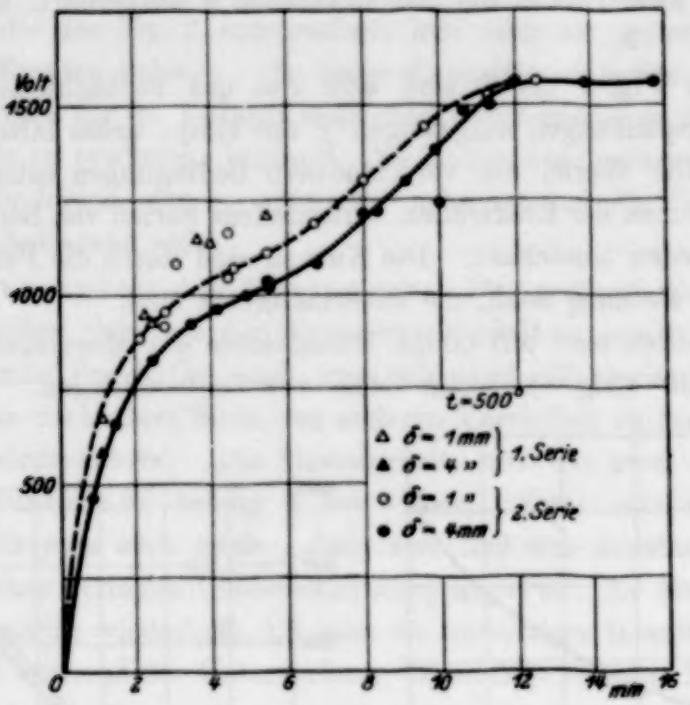

Volt
1500
1000
500
0
2
4
6
8
10
12
14
mm
16
t=500°
δ= 1mm
δ= 4 »
1. Serie
δ= 1 »
δ= 4mm
2. Serie

Fig. 5.

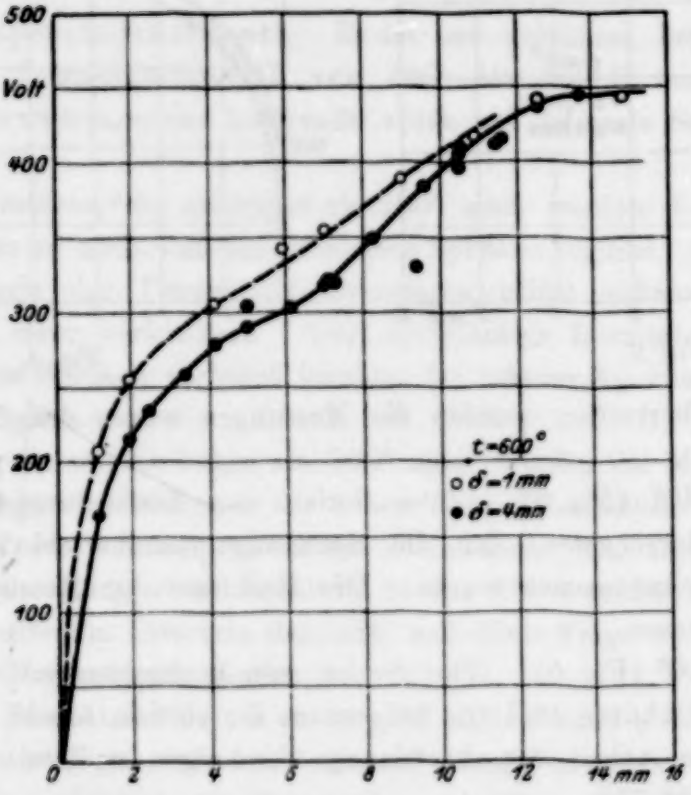

500
Volt
400
300
200
100
0
2
4
6
8
10
12
14 mm
16
t=600°
δ=1mm
δ=4mm

Fig. 6.

Dreiecke bezeichneten Werte sind entschieden falsch und werden angeführt, um zu zeigen, wie groß die Diskrepanz werden kann, wenn irgend eine Vorsichtsmaßregel außer acht gelassen wird.

$t = 600^0$ (Fig. 6). Eine Serie von Beobachtungen. Für diese Temperatur wurden noch zwei Platten von 20 und 29 mm Dicke durchgeschlagen. In beiden Fällen wurde eine und dieselbe Durchschlagspannung von 445 Volt beobachtet.

$t = 650^0$ (Fig. 7). Drei Serien von Beobachtungen, von denen die mit Dreiecken bezeichnete unzuverlässig ist. Die zuverlässigste ist die mit Kreisen bezeichnete.

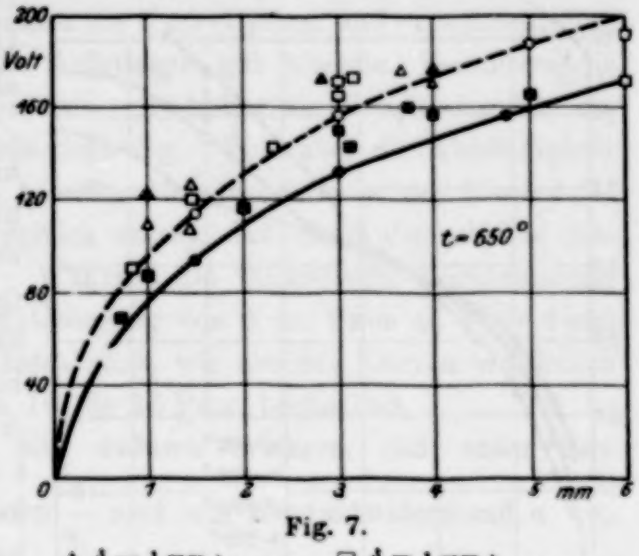


Fig. 7.

△ $\delta = 1$ mm ▲ $\delta = 4$ „ } 1. Serie
□ $\delta = 1$ mm ■ $\delta = 4$ „ } 2. Serie
⊙ $\delta = 1$ mm ● $\delta = 4$ „ } 3. Serie

$t = 700^0$ (Fig. 8). Eine Serie von Beobachtungen.

§ 3. Besprechung der Kurven. Alle Kurven können in folgende drei Gebiete unterteilt werden:

a) Gebiet des ersten Aufstieges (0 bis 5 mm),

b) Gebiet des zweiten Aufstieges (5 bis 12 mm),

c) Gebiet der Unabhängigkeit von der Dicke (nach 12 mm).

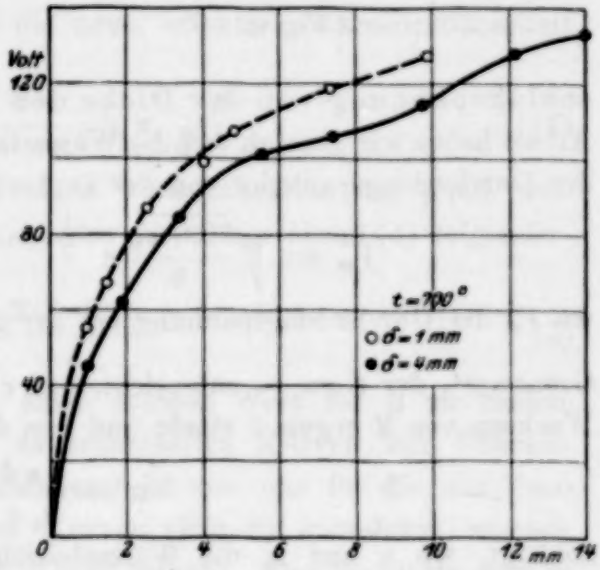


Fig. 8.

Die Steilheit des Aufstieges der Kurven wird beim Übergang zu höheren Temperaturen immer kleiner, und das erste Gebiet erweitert sich zugunsten des zweiten, was besonders bei den Kurven der Fig. 8 merklich ist.

Ein Vergleich der Kurven ist in der Fig. 9 gegeben, wo längs der Ordinatenachsen die relativen Werte der Durchschlagspannungen ab-

getragen sind, wobei als Einheit überall die Durchschlagspannung für eine Dicke von 5 mm gewählt ist. Wenn die Kurven einander ähnlich wären, müßten sie in einer solchen Skale zusammenfallen. Tatsächlich trifft dies nur für die Kurven $t = 500^0$ und $t = 600^0$ einigermaßen befriedigend zu. Bis zu einer Dicke von 5 mm sind freilich alle Kurven ungefähr ähnlich.

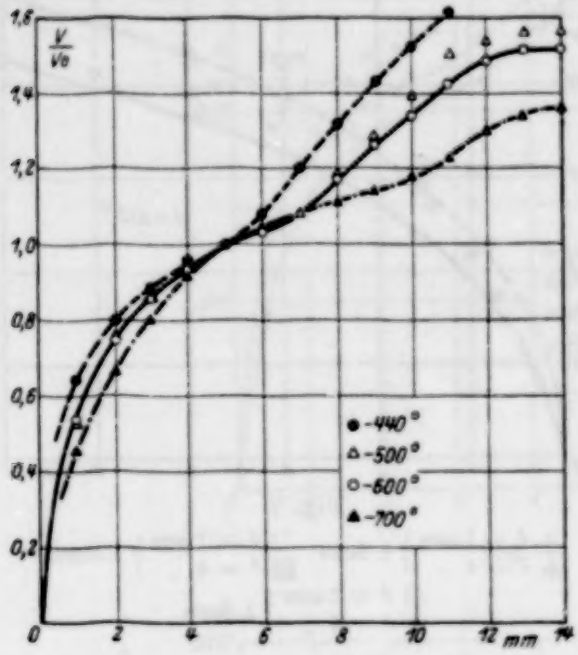


Fig. 9.

Wir wollen noch darauf hinweisen, daß, wie für die niedrigen Temperaturen (400°), so auch für die großen Dicken (größer als 12 mm) die Abhängigkeit von der Dicke der Elektroden verschwindet. Eine Ausnahme bildet die Kurve $t = 700^0$, wo diese Abhängigkeit auch weiter verfolgt werden kann.

III. Vergleich mit der Theorie.

§ 1. Die theoretische Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Dicke des Isolators. In unserer vorigen Arbeit haben wir gezeigt, daß die Wärmetheorie zu folgender Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Dicke des Isolators führt:

$$V_m' = \sqrt{\frac{33{,}6\,\varkappa\varrho}{b}}\, e^{-\frac{1}{2}f(a)} = V_m\, e^{-\frac{1}{2}f(a)}, \qquad (1)$$

wo V_m' die Durchschlagspannung bei der gegebenen Dicke d ist, V_m deren Grenzwert, der $d = \infty$ entspricht, und $e^{-\frac{1}{2}f(a)}$ eine Funktion, die beim Wachsen von d gegen 1 strebt und von dem Parameter

$$a = \frac{2\,\varkappa\,\delta}{\varkappa_1\, d} \qquad (2)$$

abhängt, wo $\varkappa$ und $\varkappa_1$ die Wärmeleitfähigkeiten des Isolators und der Elektroden bedeuten.

In unserem Falle bestehen Isolator und Elektroden aus demselben Stoffe, so daß sich die Wärmeleitfähigkeiten kürzen:

$$a = \frac{2\,\delta}{d}. \qquad (3)$$

Die Funktion $e^{-\frac{1}{2}f(a)}$ hängt nun nur von dem Verhältnis der Dicken der Elektrode δ und des Isolators d ab. Dieser Umstand gibt uns die Möglichkeit, die theoretischen Werte genau zu berechnen.

§ 2. Vergleich der theoretischen und experimentellen Kurven. Der Form nach stimmen die theoretischen und experimentellen Kurven im Gebiet des ersten Aufstieges gut überein, besonders die Kurven, die $\delta = 4$ mm entsprechen. Je höher die Temperatur ist, um so vollkommener ist die Übereinstimmung. Was aber die Abhängigkeit von der Dicke der Elektroden betrifft, die gleichfalls in der Formel (1) gegeben ist, so zeigt der Vergleich sofort, daß diese theoretische Abhängigkeit nicht erfüllt wird. Während die theoretische Verkleinerung der Durchschlagspannung beim Übergang von $\delta = 1$ mm zu $\delta = 4$ mm 30 bis 40 Proz. beträgt, wird tatsächlich, wie aus den Kurven ersichtlich ist, nur eine Erniedrigung von 10 bis 15 Proz. beobachtet.

Diese Diskrepanz ließe sich dadurch erklären, daß außer dem Wärmewiderstand der Elektroden $\frac{\delta}{\varkappa_1}$ noch ein Kontaktwiderstand α von derselben Größenordnung existiert. Da sich die einzelnen Beobachtungen gut reproduzieren lassen, müßte dieser Kontaktwiderstand bei konstanter Temperatur ungefähr einen und denselben Wert haben.

Unter dieser Annahme wird die neue, effektive Wärmeleitfähigkeit der Elektroden den Wert

$$\varkappa_1' = \varkappa_1 \frac{\delta}{\delta + \alpha\varkappa} = \varkappa_1 \frac{\delta}{\delta + \beta} \tag{4}$$

haben, d. h. die Dicke der Elektroden wird scheinbar um β mm vergrößert werden. Die Formel (3) werden wir entsprechend (4) folgendermaßen umschreiben müssen:

$$a = \frac{2(\delta + \beta)}{d}. \tag{5}$$

Wir können nun versuchen, einen solchen Wert für β zu finden, der die theoretischen und die experimentellen Kurven zur Übereinstimmung bringt. Eine solche Rechnung ist von uns für die der Temperatur von 700° entsprechenden Kurven (Fig. 8) ausgeführt worden. Es erwies sich als nötig, β gleich 5,5 zu setzen. Die Resultate sind in der Fig. 10 wiedergegeben, aus der ersichtlich ist, daß bei Annahme eines Kontaktwiderstandes eine befriedigende Übereinstimmung der gemessenen Werte mit der Theorie erzielt werden kann.

§ 3. Berechnung der Grenzwerte der Durchschlagspannungen. Trifft nun unsere Annahme, daß im Gebiet des ersten

Aufstieges die experimentellen Kurven mit den theoretischen identifiziert werden können, wirklich zu, so können wir versuchen, aus dem Anfangsgang der Durchschlagspannung dessen Grenzwert V_m zu berechnen. Dazu brauchen wir nur die beobachteten Durchschlagspannungen V'_m

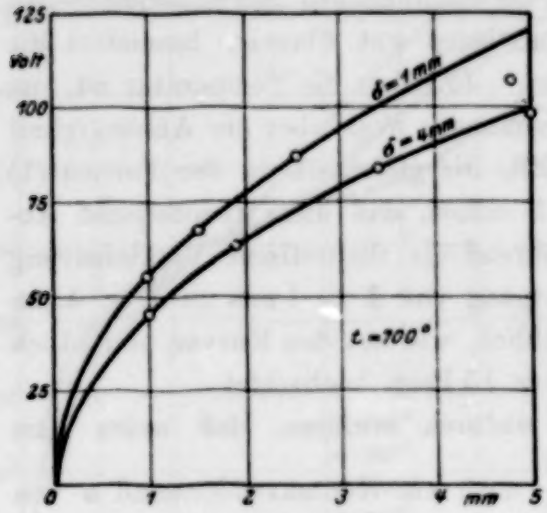


Fig. 10.

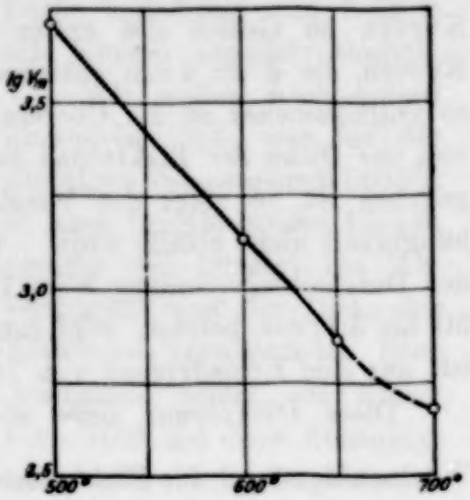


Fig. 11.

durch die ihnen entsprechenden Werte der nun bekannten Funktion $e^{-\frac{1}{2}f(a)}$ zu dividieren. Diese Berechnung bietet ein um so größeres Interesse, als der Grenzwert V_m nach (1) durch die bekannten Materialkonstanten des Isolators bestimmt wird. In der Tabelle 1 sind die Resultate einer solchen Rechnung für verschiedene Temperaturen angeführt. In der ersten Spalte sind die Temperaturen, in der zweiten die Grenzwerte der Durchschlagspannung gegeben, in der dritten sind die Größen der Kontaktwiderstände angeführt, die man annehmen mußte, um die theoretischen und experimentellen Kurven zur Übereinstimmung zu bringen.

Tabelle 1.

t	V_m	β	V_m^*
500°	5130 V	4,45	2700 V
600	1370	2,95	630
650	745	4,5	330
700	480	5,5	160

Die so gefundenen Werte für V_m sind ungefähr zweimal größer, als die in unserer vorigen Arbeit aus der Formel $V_m = \sqrt{\frac{33{,}6\,\varkappa\,\varrho}{b}}$ be-

rechneten und hier in der vierten Spalte angeführten. Was den Temperaturgang von V_m betrifft, so stimmt er mit dem theoretischen gut überein. Wie aus der Fig. 11 ersichtlich ist, legen sich in der logarithmischen Darstellung die Punkte gut auf eine Gerade, die die von der Theorie geforderte Neigung hat. Eingehender ist diese Frage in unserer vorigen Arbeit besprochen worden.

§ 4. Die weitere Form der Kurven. Während im Gebiet des ersten Aufstieges der Gang der Durchschlagspannung den Forderungen der Theorie genügt, bietet die Deutung des zweiten Gebietes bedeutende Schwierigkeiten. Es ist fraglich, ob der zweite Aufstieg durch den Einfluß des seitlichen (parallel zu den Elektroden gehenden) Wärmeabflusses von den erwärmten Teilen des Isolators erklärt werden kann. Noch rätselhafter ist die Deutung des dritten Gebietes, wo die Abhängigkeit von der Dicke gänzlich verschwindet. Nur eins läßt sich mit einiger Gewißheit behaupten, daß diese Form der Kurven durch innere Prozesse, nicht aber durch äußere störende Einflüsse bedingt wird. Es scheint, als ob wir es hier mit drei verschiedenen Mechanismen des Durchschlages zu tun haben, oder eher, daß beim Übergang von einem Gebiet zum anderen neue den Durchschlag bedingende Faktoren hinzutreten.

Wir glauben, daß die vorliegende Arbeit endgültig die Existenz des Wärmedurchschlages beweist. In seiner reinen Form tritt er freilich nur bei hohen Temperaturen auf, da, wo der elektrische Widerstand der Isolatoren verhältnismäßig klein wird.

Zum Schluß wollen wir noch kurz den Gang des Durchschlages selbst beschreiben, der beim durchsichtigen Steinsalz gut verfolgt werden kann. Am bequemsten ist es, die Beobachtung bei 500° auszuführen, da bei einer solchen Temperatur das Salz noch dunkel ist, aber schon eine kleine Temperaturerhöhung genügt, um es bis zur Rotglut zu bringen. Nähert man sich nun der Durchschlagspannung, so leuchtet der Isolator zuerst violett auf. Dieser violette Schimmer wird immer intensiver, bis ein Teil des Isolators rot zu werden beginnt. Die violette Färbung verschwindet nun allmählich, während die rote Glut immer heller wird. Nach einigen Sekunden entsteht ein blitzartiges Aufleuchten — es hat sich ein Kanal gebildet, der bis zur Gelbglut erhitzt ist. Wenn man nachher die durchgeschlagene Stelle des Isolators betrachtet, so hat sie das Aussehen eines hohlen, trichterförmigen Kanals, der nur zum kleinen

Teil mit erstarrtem NaCl gefüllt ist. Es hat den Anschein, daß beim Durchschlag das Steinsalz nicht nur geschmolzen, sondern auch teilweise verdampft wird.

In der Fig. 12 ist die Photographie eines durchgeschlagenen Steinsalzblockes gegeben. Er ist zweimal der Reihe nach durchgeschlagen worden. Der linke Kanal hat die oben beschriebene Form, während der rechte zu einem mächtigen ausgeschmolzenen Loch entartet ist. Solch mächtige Zerstörungen bekommt man meistens, wenn der Durchschlag am Rande der Elektroden stattfindet (Ausnahmefall; gewöhnlich wird der Isolator in der Mitte der Elektrodenflächen durchgeschlagen), da bei einem solchen Durchschlag die geschmolzene Masse leichter als sonst herausgeschleudert werden kann.

Fig. 12.

Dem Chef der Hochspannungsabteilung des Laboratoriums, Herrn N. Semenoff, sind wir für sein reges Interesse und zahlreichen wertvollen Ratschläge zum herzlichsten Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Dicke des durchgeschlagenen Isolators für Steinsalz bei Temperaturen von 400 bis 700° C experimentell bestimmt.

2. Es wird gezeigt, daß bei geringen Dicken (0 bis 5 mm) die experimentellen Kurven den theoretischen um so näher werden, je höher die Temperatur ist, und daß unter gewissen Annahmen eine recht gute Übereinstimmung erzielt werden kann. Der weitere Gang der Kurven bleibt bis jetzt unerklärt.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Laboraterium, Juni 1925.

Bemerkung über die Form der Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen.

Von V. S. Vrkljan in Zagreb.

(Eingegangen am 11. August 1925.)

Es wird eine systematische Diskussion über die Form der sogenannten Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen gegeben, aber nur im Falle der Separation der Zeit und der Variablen und wenn keine Variable zyklisch ist. Der Fall, daß einige Koordinaten zyklisch sind, wird hier nicht erörtert.

Bekanntlich führt uns die Hamiltonsche Wirkungsfunktion

$$S = -Ht + W(q_1, \dots q_n; \alpha_2, \dots \alpha_n) \tag{1}$$

(die Konstanten $H, \alpha_2, \dots \alpha_n$ sind voneinander unabhängig) zu den Jacobischen Integralen der Bewegungen[1])

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = \beta_i \quad (i = 2, \dots n), \tag{2}$$

$$\frac{\partial S}{\partial H} = \gamma, \tag{3}$$

wo die n Konstanten $\gamma, \beta_2, \dots \beta_n$ voneinander unabhängig sind.

In den Lehrbüchern[2]) über die Hamilton-Jacobische Theorie findet man gewöhnlich nur über die Form der Gleichung (3) eine nähere Ausführung. Man erhält nämlich bei der Anwendung der Gleichung (1) auf die Gleichung (3)

$$\frac{\partial W}{\partial H} = t + \gamma \tag{4}$$

und die Gleichungen (2) ergeben

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha_i} = \beta_i \quad (i = 2, \dots n). \tag{5}$$

Es wird aber nichts Näheres über die Form der Lösungen gesagt. Nach Boltzmann[3]) und Whittaker[4]) könnte man wieder meinen, daß die Koordinaten $q_1, \dots q_n$ nur als Funktionen der Zeit erhaltbar sind.

---

[1]) Die sogenannten intermediären Integrale werden wir nicht betrachten.

[2]) Vgl. z. B. C. Schaefer, Prinzipe der Dynamik 1919, S. 62; C. L. Charlier, Mechanik des Himmels I, 1902, S. 66; M. Planck, Allg. Mechanik 1921, S. 182 u. 184.

[3]) L. Boltzmann, Prinzipe der Mechanik II, 1904, S. 223.

[4]) E. T. Whittaker, Analytische Dynamik 1924, S. 336.

Da es in manchen Fällen notwendig ist, von vornherein die Rechnung so durchzuführen, um die gewünschte Form der Integrale zu erhalten, so soll diese Arbeit eine systematische nähere Diskussion über die Form der erwähnten Jacobischen zweiten Integrale geben [1]).

A. Um die Form der Integrale der Bewegungen im Falle der Separation der Variablen durchstudieren zu können, werden wir nicht n unabhängige Konstanten $H, \alpha_2, \ldots \alpha_n$, sondern $n+1$ voneinander abhängige Konstanten $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n, H$ in die Rechnung einführen. Wir setzen also voraus, daß unsere Gleichung (1) die Form (keine Variable ist zyklisch!)

$$S = -Ht + \sum_{i=1}^{i=n} W_i(q_i, \alpha_i) \tag{6}$$

mit

$$H = \sum_{i=1}^{i=n} H_i(\alpha_i) \tag{7}$$

hat, wo $H_i(\alpha_i)$ irgend eine Funktion von α_i bedeutet [2]); die Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen werden dann

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = -\frac{\partial H}{\partial \alpha_i} t + \frac{\partial W_i}{\partial \alpha_i} = \beta_i \quad (i = 1, 2, \ldots n) \tag{8}$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} W_i(q_i, \alpha_i) = \frac{d H_i}{d \alpha_i} t + \beta_i \quad (i = 1, 2, \ldots n). \tag{9}$$

Aus dieser Gleichung sieht man sofort, daß wir durch das eben beschriebene Verfahren einzelne Koordinaten als Funktionen der Zeit bebekommen (ob explizite oder implizite, hängt selbstverständlich von der Art des Ausdruckes $\frac{\partial W_i}{\partial \alpha_i}$ ab).

B. Wenn wir aber in der Gleichung (6) eine der Konstanten α_i mittels der Gleichung (7) eliminieren, z. B. die Konstante α_c, welche in Beziehung auf die Gleichung (7) eine Funktion von $H, \alpha_1, \ldots \alpha_{c-1}, \alpha_{c+1}, \ldots \alpha_n$ ist,

$$\alpha_c = h_c(H, \alpha_1, \ldots \alpha_{c-1}, \alpha_{c+1}, \ldots \alpha_n), \tag{10}$$

so geht die Gleichung (6) über in die Gleichung

$$S = -Ht + W_1(q_1, \alpha_1) + \cdots + W_{c-1}(q_{c-1}, \alpha_{c-1}) + W_c[q_c, h_c(H, \alpha_1, \cdots \alpha_{c-1}, \alpha_{c+1}, \cdots \alpha_n)] + W_{c+1}(q_{c+1}, \alpha_{c+1}) + \cdots + W_n(q_n, \alpha_n). \tag{11}$$

---

[1]) Voraussetzung: Separation der Variablen, keine Variable ist zyklisch.

[2]) Es wird im einfachsten Falle $H_i(\alpha_i) = \alpha_i$ gesetzt, man findet aber in den Lehrbüchern auch $H_i(\alpha_i) = \frac{\alpha_i}{2m}$ oder $H_i(\alpha_i) = \frac{\alpha_i^2}{2m}$ (wenn es sich um die Bewegungsgleichungen eines einzigen Massenpunktes von der Masse m handelt), vgl. z. B. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., 1924, S. 783, oder Boltzmann, l. c., S. 227.

Nach Jacobi sind dann die Integrale der Bewegungen durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} W_i(q_i, \alpha_i) + \frac{\partial}{\partial \alpha_i} W_c[q_c, h_c(H, \alpha_1, \dots \alpha_{c-1}, \alpha_{c+1}, \dots \alpha_n)] = \beta_i' \quad (i = 1, \dots c-1, c+1, \dots n), \tag{12}$$

$$\frac{\partial}{\partial H} W_c[q_c, h_c(H, \alpha_1, \dots \alpha_{c-1}, \alpha_{c+1}, \dots \alpha_n)] = t + \beta_c'. \tag{13}$$

Wir sehen hieraus, daß die $n-1$ Gleichungen (12) uns die Beziehungen zwischen jeder von $n-1$ q_i-Koordinaten und einer konstanten Koordinate q_c liefern, die Gleichung (13) aber die Koordinate q_c (explizite oder implizite) als Funktion der Zeit ergibt.

C. Wenn wir in die Gleichungen (12) und (13) den Wert für $h_c(H, \alpha_1, \dots \alpha_{c-1}, \alpha_{c+1}, \dots \alpha_n)$ aus (10) substituieren und beachten, daß

$$\frac{\partial W_c}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial W_c}{\partial \alpha_c} \cdot \frac{\partial \alpha_c}{\partial \alpha_i} \quad \text{und} \quad \frac{\partial W_c}{\partial H} = \frac{\partial W_c}{\partial \alpha_c} \cdot \frac{\partial \alpha_c}{\partial H} \tag{14}$$

ist, so ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} W_i(q_i, \alpha_i) + \frac{\partial}{\partial \alpha_c} W_c(q_c, \alpha_c) \cdot \frac{\partial \alpha_c}{\partial \alpha_i} = \beta_i' \quad (i = 1, \dots c-1, c+1, \dots n), \tag{15}$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_c} W_c(q_c, \alpha_c) \cdot \frac{\partial \alpha_c}{\partial H} = t + \beta_c'. \tag{16}$$

Durch Elimination von $\frac{\partial}{\partial \alpha_c} W_c(q_c, \alpha_c)$ aus (15) und (16) erhält man bei Beachtung, daß nach (7)

$$\frac{\partial \alpha_c}{\partial \alpha_i} = -\frac{\frac{dH_i}{d\alpha_i}}{\frac{dH_c}{d\alpha_c}}, \qquad \frac{\partial \alpha_c}{\partial H} = \frac{1}{\frac{dH_c}{d\alpha_c}} \tag{17}$$

ist,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} W_i(q_i, \alpha_i) = \frac{dH_i}{d\alpha_i} t + \beta_c' \frac{dH_i}{d\alpha_i} + \beta_i' \tag{18}$$

oder durch Substitution

$$\beta_c' \cdot \frac{dH_i}{d\alpha_i} + \beta_i' = \beta_i$$

die Gleichung (9), aber nur für $i = 1, \dots c-1, c+1, \dots n$.

Eine entsprechende Gleichung für q_c folgt aus (16) bei Beachtung von (17). Wir haben also auch in (18) und (16) wieder die n Gleichungen (9) erhalten.

D. Wir haben in (12) die Gleichungen zwischen q_i und q_c erhalten. Wir können aber aus (12) auch Gleichungen zwischen q_i und q_j $(i, j = 1, \dots c-1, c+1, \dots n, i \neq j)$ bekommen. Zu diesem Zwecke stellen wir die Gleichung (12) für q_j-Koordinaten auf, dann folgt

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_j} W_j(q_j, \alpha_j) + \frac{\partial}{\partial \alpha_j} W_c[q_c, h_c(H, \alpha_1, \dots \alpha_{c-1}, \alpha_{c+1}, \dots \alpha_n)] = \beta_j'. \quad (19)$$

Durch ein analoges Verfahren, welches uns von der Gleichung (12) zu der Gleichung (15) führte, erhält man

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_j} W_j(q_j, \alpha_j) + \frac{\partial}{\partial \alpha_c} W_c(q_c, \alpha_c) \cdot \frac{\partial \alpha_c}{\partial \alpha_j} = \beta_j'. \quad (20)$$

Durch Elimination von $\frac{\partial}{\partial \alpha_c} W_c(q_c, \alpha_c)$ aus (15) und (20) bekommt man, wenn man beachtet, daß die erste Gleichung (17) auch für α_j gültig ist $\left(\frac{\partial \alpha_c}{\partial \alpha_j} = -\frac{d H_j}{d \alpha_j} \Big/ \frac{d H_c}{d \alpha_c}\right)$,

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} W_i(q_i, \alpha_i) \cdot \frac{d H_j}{d \alpha_j} - \frac{\partial}{\partial \alpha_j} W_j(q_j, \alpha_j) \cdot \frac{d H_i}{d \alpha_i} = \beta_i' \cdot \frac{d H_j}{d \alpha_j} - \beta_j' \cdot \frac{d H_i}{d \alpha_i}$$
$$(i, j = 1, \dots c-1, c+1, \dots n; i \neq j), \quad (21)$$

also ein Gleichungssystem, das uns die Verbindung zwischen den Koordinaten q_i und q_j liefert.

Dasselbe Gleichungssystem kann auch auf einem einfacheren Wege gefunden werden, nämlich durch Elimination von t aus zwei nach der Vorlage von (9) für i und j aufgeschriebenen Gleichungen. Allerdings kann man in diesem letzten Falle außer den Gleichungen (21) auch die unter (12) bzw. (15) enthaltenen Gleichungen finden, wenn man nämlich i und j nicht — wie in (21) — nur $1, \dots c-1, c+1, \dots n$, sondern überhaupt $1, 2, \dots n$ gleichsetzt (selbstverständlich bei $i \neq j$).

Deswegen schreiben wir jetzt statt (21) kürzer und allgemeiner

$$\boxed{\frac{\partial W_i}{\partial \alpha_i} \cdot \frac{d H_j}{d \alpha_j} - \frac{\partial W_j}{\partial \alpha_j} \cdot \frac{d H_i}{d \alpha_i} = \gamma_{ij}} \quad (i, j = 1, 2, \dots n; i \neq j), \quad (22)$$

wo γ_{ij} willkürliche Konstanten bedeuten.

Daß die Gleichungen (22) gleichfalls als Jacobische Lösungen, d. h. Bewegungsintegrale aufzufassen sind, kann man auch folgendermaßen beweisen.

Differenzieren wir zunächst die Gleichungen (22) nach t, so ergibt sich

$$\frac{\partial^2 W_i}{\partial \alpha_i \partial q_i} \dot{q}_i \frac{d H_j}{d \alpha_j} - \frac{\partial^2 W_j}{\partial \alpha_j \partial q_j} \dot{q}_j \frac{d H_i}{d \alpha_i} = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots n; i \neq j). \quad (23)$$

Daß diese Gleichung eine Identität ist, läßt sich folgenderweise zeigen. Durch Differentiation der Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H\left(q_1, \dots q_n; \frac{\partial W_1}{\partial q_1}, \dots \frac{\partial W_n}{\partial q_n}\right) = 0 \tag{24}$$

nach α_i (bzw. α_j) und mit Benutzung von $\frac{\partial W_i}{\partial q_i} = p_i$ $\left(\text{bzw. } \frac{\partial W_j}{\partial q_j} = p_j\right)$ ergibt sich

$$-\frac{d H_i}{d \alpha_i} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial^2 W_i}{\partial q_i \partial \alpha_i} = 0 \tag{25}$$

bzw.

$$-\frac{d H_j}{d \alpha_j} + \frac{\partial H}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial^2 W_j}{\partial q_j \partial \alpha_j} = 0, \tag{26}$$

welche Gleichungen identisch befriedigt sind.

Wenn wir die Gleichung (25) mit $\frac{d H_j}{d \alpha_j}$, die Gleichung (26) mit $\frac{d H_i}{d \alpha_i}$ multiplizieren und die so erhaltenen Gleichungen voneinander subtrahieren, erhält man

$$\frac{\partial^2 W_i}{\partial \alpha_i \partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} \cdot \frac{d H_j}{d \alpha_j} - \frac{\partial^2 W_j}{\partial \alpha_j \partial q_j} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_j} \cdot \frac{d H_i}{d \alpha_i} = 0,$$

welche Gleichung identisch befriedigt ist und auf Grund der Hamiltonschen kanonischen Gleichungen $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$ mit (23) übereinstimmt.

Nach der Gleichung (22) können wir also, wenn erforderlich, die Beziehung zwischen irgendwelchen zwei Koordinaten als Jacobische Lösung sofort aufschreiben. Als Beispiele dafür können Wurfbewegung und Oszillatorbewegung im Raume dienen.

Zusammenfassung: Es wird gezeigt, daß man nach der Hamilton-Jacobischen Methode (im Falle der Separation der Zeit und der Variablen und wenn keine Variable zyklisch ist) je nach Bedarf bei der Rechnung schon von vornherein so verfahren kann, daß man als Lösungen entweder solche Formen der Bewegungsgleichungen erhält, in welchen die Koordinaten als Funktionen der Zeit ausgedrückt sind, oder aber Gleichungen, in welchen die Beziehungen zwischen den Koordinaten selbst dargestellt werden.

Zagreb, August 1925.

Über die physikalischen Konsequenzen der relativistischen Axiomatik.

Von **Hans Reichenbach** in Stuttgart.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1925.)

I. Welches sind die eigentlich physikalischen Aussagen der Relativitätstheorie, losgelöst aus dem theoretischen Gesamtbild? — II. Beantwortung einiger Einwände. — III. Die experimentell noch nicht geprüften Annahmen der Einsteinschen Raum-Zeit-Lehre. — IV. Lorentz-Verkürzung und Einstein-Verkürzung, und ihre Verwechslung.

I. Nachdem der Aufbau der Relativitätstheorie von mir in einer längeren Darstellung[1]) axiomatisch durchgeführt wurde, möchte ich an dieser Stelle diejenigen Konsequenzen dieser Untersuchung entwickeln, die gerade für die Physik wichtig sind. Wenn auch der Zweck der Arbeit ursprünglich ein erkenntnistheoretischer ist und ihre eigentliche Bedeutung nur auf diesem Gebiet gefunden werden kann, so ergeben sich dabei doch einige für die experimentelle Grundlegung der Relativitätstheorie wichtige Folgerungen.

Man kann eine physikalische Axiomatik in zweierlei Richtung durchführen. Treibt man *deduktive Axiomatik*, so stellt man einen möglichst allgemeinen Satz, etwa ein Variationsprinzip, an die Spitze und leitet dann daraus alle Einzelheiten ab; erst diese gefolgerten Einzelheiten sind dann dem Experiment zugänglich, und wenn sie sich bestätigen, darf das abstrakte Axiom mit mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit als wahr bezeichnet werden. Anders geht die *konstruktive Axiomatik* vor. Sie stellt als Axiome nur solche Sätze auf, die selbst direkt dem Experiment zugänglich sind; aus ihnen leitet sie die gesamte Theorie ab, indem sie noch gewisse begriffliche Elemente, die Definitionen, hinzufügt. Die Definitionen sind willkürlich und können deshalb nichts Falsches in die Theorie hineinbringen. Diese Form der Axiomatik hat für die Physik den großen Vorzug, daß sie die *Tragweite jedes experimentellen Resultats* unmittelbar erkennen läßt. Nicht jeder Satz der Theorie setzt *alle* Axiome voraus, und man kann deshalb, sowie ein solcher Aufbau durchgeführt vorliegt, sofort erkennen, ob ein Satz durch gut bestätigte Axiome fundiert ist, oder ob er noch unsichere Axiome voraussetzt.

---

[1]) Axiomatik der relativistischen Raum-Zeit-Lehre, Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1924. Im folgenden stets als A. bezeichnet.

Es ist gelegentlich Anstoß daran genommen worden, daß ich einen durch Erfahrung zu bestätigenden Satz Axiom nenne. Aber diese Bezeichnung ist berechtigt, weil es mit den sonst in der Physik Axiom genannten Sätzen nicht anders steht. Ein Satz heißt Axiom einer physikalischen Theorie, wenn er für diese Theorie als logischer Obersatz dient; aber damit ist er zugleich der Erfahrungskritik unterstellt. *Axiom heißt in der Physik „oberster Erfahrungssatz"*. Für die logische Stellung der Definitionen muß ich auf § 2 in A. verweisen, wo der eigenartige Charakter der physikalischen Definitionen als *Zuordnungsdefinitionen* dargestellt ist.

Da meine Axiomatik konstruktiv in diesem Sinne ist, bietet sie dem Physiker den weittragenden Vorteil, daß er aus ihr die experimentelle Sicherstellung der einzelnen Sätze der Relativitätstheorie unmittelbar erkennen kann. Die Notwendigkeit eines solchen strengen Aufbaus ist leider noch wenig anerkannt. Auf seiten der Physiker scheint ein eigentümliches Vertrauen üblich geworden zu sein: nachdem gewisse theoretische Überlegungen für den Urheber der Theorie der Ausgangspunkt gewisser beobachtbarer Effekte waren, glaubt man, daß mit diesen Effekten nunmehr auch die ursprünglichen Überlegungen selbst bestätigt worden sind. Aber der vorurteilslose Kritiker darf sich mit einem solchen sozusagen historischen Beweis nicht begnügen, er fragt nach den logischen Zusammenhängen, die zwischen den beobachtbaren Daten und den theoretischen Grundlagen bestehen. Aus diesem Grunde hat eine solche Darstellung nicht nur für die Philosophie, sondern gerade auch für die Physik eine unmittelbare Bedeutung. Denn wenn es sich um die Einführung so grundlegender Veränderungen in das physikalische Weltbild handelt, kann der Physiker in seinen Schlüssen gar nicht vorsichtig genug sein. Er wird dabei zugleich den Erfolg haben, eine streng richtige und darum erst wirklich begreifliche Darstellung der Theorie zu finden, die sein Gewissen von den mancherlei Sprüngen befreit, mit denen es sonst über logische Untiefen in der Begründung der Theorie hinwegsetzt.

Der Aufbau der Axiomatik vollzieht sich in folgender Weise. Wir denken uns den Raum erfüllt mit Massenpunkten, die ähnlich wie die Moleküle eines Gases durcheinanderschwirren; auf jedem Massenpunkt sitzt ein Beobachter. Die Beobachter können sich durch Lichtsignale verständigen. Es entsteht für sie die Aufgabe, ein System von solchen Massenpunkten auszuwählen, die man auf Grund gewisser Auszeichnungen als „zueinander ruhend" bezeichnen darf, und in diesem „starren" System eine raumzeitliche Metrik zu definieren. Diejenigen Tatsachen der Lichtbewegung, die dabei vorausgesetzt werden, heißen *Lichtaxiome*; diese Axiome, die sich übrigens alle ohne Benutzung des Gleichzeitigkeitsbegriffs formulieren lassen, enthalten noch keinerlei Aus-

sagen über materielle Gebilde wie Maßstäbe und Uhren. Bei der Lösung der Aufgabe zeigt sich, daß eine *Lichtgeometrie* vollständig durchführbar ist, indem zu den Lichtaxiomen die Definitionen der Gleichzeitigkeit, der Gleichheit aufeinander folgender Zeitstrecken, der gegenseitigen Ruhe von Punkten, der Gleichheit von Raumstrecken usw. hinzutreten. Diese Lichtgeometrie ist *innerhalb* eines jeden Punktsystems *eindeutig*, aber sie legt die Schar J der Inertialsysteme noch nicht eindeutig fest, sondern die etwas allgemeinere Schar S derjenigen Systeme, die durch eine vierdimensionale Ähnlichkeitstransformation miteinander verbunden sind. S enthält J als Untergruppe. Will man diese Untergruppe definieren, so nimmt man noch die starren Körper oder die natürlichen Uhren hinzu; nur die Systeme J haben die Eigenschaft, daß ihre Raumpunkte durch starre Stäbe verbunden werden können, oder daß die aus zwei Punkten gebildete Lichtuhr dasselbe Zeitmaß liefert wie die natürliche Uhr.

In diesem Zusammenhang befindet sich in A. ein Fehler, der zwar für den Aufbau als Ganzes nicht wesentlich ist, den ich aber bei dieser Gelegenheit richtigstellen möchte. Zwar wird dort die Unterscheidung der Klassen S und J richtig durchgeführt; aber es wird dort infolge eines mathematischen Fehlers mehr aus der Lichtgeometrie herausgeholt, als sie tatsächlich leistet. Nennen wir die Klasse der nicht zu J gehörigen Systeme S etwa T, also symbolisch geschrieben $J + T = S$. In A. wird nun die Auffassung vertreten: ein System J und ein System T können nicht *dauernd* einen Raumpunkt gemeinsam haben. Aber dieser Satz ist falsch.

Er führt sofort zu folgender These: Wählt man einen beliebigen Punkt A als Ausgangspunkt, und konstruiert man um ihn nach den Regeln der Lichtgeometrie ein System S, so ist dieses System *eindeutig* festgelegt; man kann nur entweder ein Sytsem J oder ein System T erhalten, je nach dem Bewegungszustand von A. In dieser Form wird der Satz bei mir bewiesen, aber dieser Beweis enthält einen Fehler, für dessen Aufdeckung ich Herrn Hans v. Neumann, Zürich, zu großem Dank verpflichtet bin. Gleichung (21) auf S. 45, in A. ist falsch, weil in ihr der Koeffizient des Gliedes zweiter Ordnung ausgewertet wird, während (19) nur in der ersten Ordnung gilt. Der Beweis wird dadurch falsch. Ebenso enthält der zweite Beweis des Theorems, den Herr K. Fladt gegeben hat, einen Fehler (A., S. 47): die auf (31) folgende Form ist falsch, hier brauchen Zähler und Nenner des rechtsstehenden Bruches einzeln nicht von η_1 unabhängig zu sein. Wegen dieser Fehler ist die allgemeine Lösung des Theorems der Fig. 7 in A nicht die lineare Funktion $A\tau + B$, sondern die gebrochen rationale Funktion $\frac{A\tau + B}{C\tau + D}$; ein Beweis dafür wurde von Herrn v. Neumann unter Verbesserung des Fehlers durch entsprechende Fortführung des Fladtschen Beweises entwickelt. Infolgedessen muß an dieser Stelle bereits der Standpunkt des § 16 meiner dortigen Darstellung einsetzen, in welchem die Systeme T berücksichtigt werden. Es gilt also, im Widerspruch zu der in A. auf S. 62 unten stehenden Behauptung, daß auch bei Festhaltung des Ausgangspunktes sich mehr als ein System um ihn konstruieren läßt, in dem die Lichtaxiome gelten.

Wegen der eingehenden Definitionen ist die entstehende Lichtgeometrie *willkürlich*. Je nachdem man die Definitionen wählt, läßt sich die relativistische oder die klassische Lichtgeometrie erhalten. Die Lichtaxiome können für beide dieselben sein. Die relativistische Lichtgeometrie unterscheidet sich also nur definitorisch von der klassischen, und neben der Lorentztransformation läßt sich auch die Galileitransformation definieren. Als neu behauptet die Relativitätstheorie unter den Lichtaxiomen nur die Grenzstellung der Lichtgeschwindigkeit; aber auch wenn dieses Axiom gilt, läßt sich noch die Galileitransformation definieren. (Für Geschwindigkeiten $> c$ ist sie dann allerdings nicht mehr durch „reale Systeme" realisierbar.)

Auf die Lichtaxiome folgt eine zweite Axiomklasse, die *Körperaxiome*, welche sich auf Uhren und Maßstäbe beziehen. Zunächst müssen die Begriffe „starrer Körper" und „natürliche Uhr" definiert werden, und zwar ohne Zuhilfenahme der durch sie entstehenden Geometrie. Es ist gelegentlich eingewandt worden, daß der starre Körper nur durch die euklidische Geometrie definiert sei: dies ist jedoch nicht zutreffend. Er läßt sich auch ohne sie, mit Zuhilfenahme der Unterscheidung metrischer und physikalischer Kräfte, definieren; ich muß hierfür auf § 18 in A verweisen.

Der Inhalt der Körperaxiome läßt sich nun folgendermaßen zusammenfassen: *die materiellen Gebilde stellen sich auf die relativistische Lichtgeometrie ein.* Messe ich mit starren Stäben Strecken aus, die lichtgeometrisch gleich sind, so ergibt sich, daß sie ebenfalls als gleich groß befunden werden. Vergleiche ich den Zeitablauf, der lichtgeometrisch als gleichförmig definiert ist, mit einer natürlichen Uhr, so ergibt sich Übereinstimmung. Weiter gehören hierher Aussagen über den Transport von Uhren und Stäben in bewegte Systeme; auch hier ergibt sich Übereinstimmung, wenn man sie mit Einheiten vergleicht, die lichtgeometrisch auf ein bewegtes System übertragen worden sind. Natürlich müssen hierbei die Definitionen der relativistischen Lichtgeometrie benutzt werden, nicht die der klassischen. Man kann die Behauptung Einsteins geradezu dahin aussprechen, daß sich die materiellen Gebilde nicht auf die klassische, sondern auf die relativistische Lichtgeometrie einstellen.

Hier sind wir an dem Punkt, wo wir das physikalisch Neue der Relativitätstheorie vor uns haben. Während die Lichtaxiome alle in der klassischen Optik bereits gelten und die Relativitätstheorie hier nur die Behauptung hinzufügt, daß die Lichtgeschwindigkeit die obere Grenz-

aller Signalgeschwindigkeiten ist, bedeuten die Körperaxiome eine Abweichung von der klassischen Theorie. Sie enthalten die Behauptung, daß die Lorentz-Transformation, die sich lichtgeometrisch nur *definitorisch* von der Galileitransformation unterscheidet, zugleich die Transformation der Maßstäbe und Uhren ist. Diese Behauptung enthält deshalb den experimentell nachzuprüfenden Teil der relativistischen Raum-Zeit-Lehre. Und nur diese Behauptung kann überhaupt physikalisch diskutiert werden. Es hat keinen Sinn, daß immer wieder die philosophischen Prinzipien der Relativitätstheorie umstritten werden, denn diese sind jetzt über allen Zweifel sichergestellt. Es hat auch keinen Sinn, in dem System der relativistischen Behauptungen Widersprüche zu suchen; denn daß das System der Axiome und Definitionen *logisch möglich* ist, geht aus dem axiomatischen Aufbau deutlich hervor. Jedes einzelne Axiom bedeutet einen anschaulich vorstellbaren Tatbestand, in dem weiter gar nichts Geheimnisvolles oder Unvorstellbares steckt. Aber ob die Axiome *wahr* sind, genau in dem Sinne wahr, wie jeder andere physikalische Satz, also ob sie mit der Erfahrung übereinstimmen, das steht noch zur Untersuchung. Während eine Anzahl der Axiome bereits bestätigt ist, steht für andere die Bestätigung noch aus. Wir werden auf diese unbestätigten Axiome in III. näher eingehen.

Mit Hilfe der Axiomatik gelingt es also, die Behauptungen der Relativitätstheorie streng zu formulieren; ohne die Einkleidung in die komplexen Prinzipien „Relativitätsprinzip“ und „Prinzip der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit“ werden einfach die Tatsachen hingestellt, die hier behauptet werden. Während die Begründung der Theorie auf diese beiden Prinzipien durch Einstein natürlich überaus fruchtbar war, solange es sich noch um den physikalischen Ausbau der Theorie handelte — denn damals handelte es sich darum, den Grundgedanken so allgemein zu fassen, daß man aus ihm gleichsam die verborgenen Absichten der Natur erraten konnte —, kommt es jetzt, für die logische Durchforschung der Theorie, darauf an, möglichst enge und möglichst aufgespaltene Einzelbehauptungen an die Spitze zu stellen. Zugleich gelingt es damit, den Anteil, den die Erfahrung an der Theorie hat, zu trennen von den Begriffsbildungen, die zu ihrem Ausbau hinzugefügt werden müssen. Durch unsere Trennung von Axiom und Definition können wir diejenigen Aussagen über die Lichtbewegung, welche ihren physikalischen Charakter beschreiben, unterscheiden von willkürlichen Zutaten, wie dem Gleichzeitigkeitsbegriff; und wir sind in der Lage, das Verhalten der materiellen Gebilde ohne alle mehrdeutigen Hilfsbegriffe wie „Verkürzung“

oder „Verlängerung“ eindeutig zu beschreiben. Wir können also auf Grund unserer axiomatischen Darstellung endlich das herausschälen, *was von der relativistischen Raum-Zeit-Lehre über die Wirklichkeit behauptet wird.* In der Aufdeckung dieser Behauptungen aus dem mathematisch glänzenden, aber erkenntnistheoretisch undurchsichtigen Gebilde der weltgeometrisch formulierten Relativitätstheorie sehe ich die eigentliche Leistung dieser Axiomatik.

II. Die geschilderte Absicht meiner Untersuchung ist leider von mancher Seite verkannt worden. So hat Herr Weyl die Auffassung vertreten, daß der Zweck einer solchen Untersuchung wesentlich ein mathematischer sei; er schreibt: „Zur Hauptsache enthält die Schrift aber nicht eine philosophische, sondern eine rein mathematische Untersuchung, und sie muß sich daher auch eine Beurteilung nach mathematischen Gesichtspunkten gefallen lassen. In dieser Hinsicht aber ist sie wenig befriedigend, zu umständlich und zu undurchsichtig. Das eigentliche Wertvolle: die Aufstellung der Axiome a, b, c (der Lichtaxiome) und der Übergang von ihnen zur Raum-Zeit-Messung, zum Koordinatenraum und damit zur Möbiusschen Geometrie, ließe sich bequem auf ein paar Seiten durchführen, wobei die Klarheit und Verständlichkeit nur gewinnen würde“ [1]). Ich muß meine Axiomatik gegen eine solche Kritik auf das entschiedenste verteidigen. Von mathematischer Seite ist über meine Untersuchungen kein anderes Urteil erlaubt als das Urteil „richtig“ oder „falsch“. Um mathematische Eleganz ist es mir hier nicht zu tun — die hat in der Relativitätstheorie genug Gelegenheit gehabt, sich auszuleben, und hat jedenfalls für die erkenntnistheoretische Klärung nur beschränkte Bedeutung gehabt. In den ersten Seiten seines Referates gibt Herr Weyl eine Darstellung meiner Axiomatik, die vermutlich ein Beispiel dafür sein soll, wie ich es „bequem auf ein paar Seiten“ hätte besser machen können; ich überlasse es sehr gern dem Urteil der Leser, welche von beiden Darstellungen sie weniger „umständlich und undurchsichtig“ finden. Ich für mein Teil habe noch immer die Klarheit eines stufenweisen Aufbaus, der mit möglichst einfachen logischen Operationen auskommt, einem schillernden mathematischen Nebel vorgezogen, mit dem mancher seine Gedanken zu umgeben vorzieht. Der Plan meiner Untersuchung ist durch die Absicht diktiert, die Resultate der physikalischen Erfahrung möglichst deutlich aufzudecken und aus jedem neuen Erfahrungssatz so viel an ableitbaren Folgerungen heraus-

[1]) Deutsche Literaturzeitung 1924, Nov., 2122.

zuholen, als irgend angeht. Wenn man mit einem Minimum von Begriffen arbeitet, wird dabei mancher Schritt umständlicher werden, als wenn man von vornherein mit der Gesamtheit aller verfügbaren Hilfsmittel beginnt. Ich halte es aber für sehr bedauerlich, wenn ein Mathematiker von Herrn Weyls Rang den Zweck einer solchen erkenntnistheoretisch-logischen Untersuchung derart verkennt und mit seiner Autorität den Versuch zu unterdrücken sucht, der mathematisch und physikalisch so fruchtbar ausgebauten Relativitätstheorie jetzt endlich auch den logischen Unterbau zu geben, der letzten Endes allein die Gewähr ihrer Gültigkeit tragen kann.

Was von mathematischer Seite in axiomatischer Richtung zn tun war, ist in vollendeter Weise durch Herrn Carathéodory[1]) ausgeführt worden, dessen Darstellung ohne Kenntnis meiner (in einer Übersicht schon 1921 veröffentlichten) Untersuchung geschrieben wurde. In der Tatsache, daß hier in rein mathematischer Absicht im wesentlichen derselbe Weg eingeschlagen wurde, den ich benutze, sehe ich eine wertvolle Stütze für die logische Berechtigung des von mir aus erkenntnistheoretischen Gründen gegebenen Aufbaus.

In diesem Zusammenhang muß ich noch kurz auf die Kritik eingehen, die Herr A. Müller über mein Buch geschrieben hat[2]). Er nennt meine Lehre von den Definitionen „wenig durchdacht" und will aus meinem Buch die Meinung herauslesen, daß ich der Relativitätstheorie jeden Wahrheitscharakter abspreche. Ich muß gegen ein so weittragendes Mißverständnis, für das meine Darstellung jede Schuld ablehnen muß, Verwahrung einlegen. Wenn auch die einzelne Zuordnungsdefinition weder wahr noch falsch ist, so macht doch die Relativitätstheorie als die Lehre von der Willkür dieser Definitionen einen entschiedenen Anspruch auf Wahrheit. Diesen einfachen logischen Unterschied kann jeder in meiner Darstellung deutlich erkennen. Auf weitere Einwände Herrn Müllers gehe ich an anderer Stelle ein.

III. Ich gehe jetzt auf diejenigen Axiome näher ein, die noch experimentell ungesichert sind.

Die Lichtaxiome (I bis V in A.) dürfen als gut bestätigt angesehen werden. Unter ihnen erscheint als neue Tatsache nur die Grenzstellung der Lichtgeschwindigkeit, welche wohl keinem ernsteren Zweifel mehr unterliegt.

---

[1]) Zur Axiomatik der speziellen Relativitätstheorie. Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1924.

[2]) Phys. ZS. **25**, 463, 1924.

Unter den Körperaxiomen enthalten VI und VII nur alte Aussagen über starre Körper und Uhren, die schon in der klassischen Theorie gelten. Axiom VIII formuliert den Michelsonversuch; dieses Axiom konnte deshalb bisher als gut bestätigt angesehen werden. Auch hat der Versuch kürzlich durch die von Lenard angeregten Versuche Tomascheks die lange gewünschte Bestätigung bei Verwendung von Sternenlicht erfahren[1]). Neuerdings sind dagegen Zweifel erhoben worden durch Dayton C. Miller[2]), der auf dem Mount Wilson einen positiven Effekt erhält; es wird noch aufzuklären sein, woher dieser Effekt rührt, bzw. was man aus ihm schließen kann. In diesem Zusammenhang erweist sich die Axiomatik als äußerst nützlich, weil sie erkennen läßt, welche Rolle der Michelsonversuch in der Theorie überhaupt spielt, was aus ihm gefolgert wird und was von ihm unabhängig ist. Wegen der Wichtigkeit dieses Versuchs werden wir ihn in IV besonders betrachten.

Wir kommen nun zu denjenigen Körperaxiomen, die experimentell noch niemals geprüft wurden. Es sind die folgenden:

Axiom X. *Die Zeiteinheit der natürlichen Uhren ist stets derart, daß die mit ihnen in A gemessene Zeit $\overline{ABA}$ eines Lichtsignals in allen Inertialsystemen gleich ist, wenn AB in starren Stäben gemessen gleich ist.*

Axiom IX. *Die durch starre Stäbe von einem Inertialsystem K in ein anderes K' transportierte Einheit hat folgende Eigenschaft: die Länge der in K ruhenden Einheit, gemessen in K', ist gleich der Länge der in K' ruhenden Einheit, gemessen in K. Und zwar gilt dies, wenn sowohl in K als auch in K' die Gleichzeitigkeit nach der Einsteinschen Definition eingestellt ist.*

Axiom D. *Eine gleichförmig mit der Geschwindigkeit v gegen ein gewisses System K, in dem die Einsteinsche Gleichzeitigkeit durchgeführt ist, bewegte Uhr erfährt eine Verzögerung im Betrage* $\beta = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$.

Diese drei Axiome sind nicht unabhängig von einander. Es würde genügen, zwei von ihnen zu bestätigen, dann wird das dritte zu einer Folgerung, sowie man das System der bestätigten Axiome hinzunimmt. Wir wollen diese drei Axiome einzeln besprechen.

Axiom X ist ein wichtiger Teil des Prinzips der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit. Dieses Prinzip beruht auf mehreren Axiomen und einer Definition, der Gleichzeitigkeitsdefinition. Es kann in drei Bedeutungen aufgefaßt werden. Nimmt man nur die Lichtaxiome an, so

[1]) Ann. d. Phys. **73**, 105, 1924.
[2]) Proc. Nat. Acad. **11**, 306, 1925, Nr. 6.

besagt das Prinzip, daß man die Lichtgeometrie so einrichten kann, daß die Lichtgeschwindigkeit konstant wird. Nimmt man noch den Michelsonversuch hinzu (und Axiom VI und VII), so erhält man die weitergehende Aussage, daß die Lichtgeschwindigkeit auch dann noch eine Konstante ist, wenn man die Raumstrecken mit starren Stäben mißt. Die dritte und weiteste Bedeutung erhält man aber erst mit Axiom X, welches besagt, daß diese Konstante für alle Inertialsysteme *denselben Zahlwert* hat, wenn man überall natürliche Uhren und Maßstäbe von gleicher Ruheinheit zur Messung benutzt.

Jedoch sind Versuche zur Bestätigung dieses Axioms bisher nicht gemacht worden. Der Michelsonversuch beweist hierfür nichts. Dies ergibt sich daraus, daß sich das System der Axiome I bis VIII, welches den Michelsonversuch enthält, auch mit dem Gegenteil von X zu einem widerspruchslosen System verbinden läßt (§ 23 in A.).

Axiom X erhält eine anschauliche Bedeutung, wenn man als Uhr das Licht emittierende Atom betrachtet. Dann besagt es nämlich, daß der Zusammenhang zwischen Lichtfrequenz, Lichtgeschwindigkeit und Meterstab für alle Inertialsysteme derselbe ist. Nun befindet sich die Erde auf den verschiedenen Punkten ihrer Ellipsenbahn in verschiedenen Inertialsystemen; deshalb besagt dieses Axiom, daß die Wellenlänge einer bestimmten Spektrallinie zu allen Jahreszeiten dieselbe ist.

Um dies zu verstehen, bedarf es noch einer Einschaltung. Wellenlänge ist ein Begriff, der die Definition der Gleichzeitigkeit voraussetzt, denn Wellenlänge heißt der Abstand gleicher Phasen zur gleichen Zeit; sie hängt darum auch von der Geschwindigkeit in *einem* Richtungssinn ab. Deshalb bedarf es hier noch des Zusatzes, daß bei der Messung der Wellenlänge in den verschiedenen Inertialsystemen stets die Einsteinsche Definition der Gleichzeitigkeit benutzt wird. Aber wir brauchen diesen Zusatz praktisch nicht besonders zu beachten, denn er ist von selbst erfüllt, sowie man die Messung an *stehenden* Wellen ausführt. Die Länge der stehenden Welle ist von der Gleichzeitigkeitsdefinition unabhängig. Es möge ein Lichtstrahl von A nach B und, von dort reflektiert, zurück nach A gehen. Beziffere ich die Zeit seines Eintreffens in B nach Einstein als Mitteswert der in A gemessenen Gesamtzeit $\overline{ABA}$, so ist die Wellenlänge in beiden Richtungen gleich groß und gleich der der stehenden Welle. Beziffere ich die Zeit in B anders, indem ich ihr einen anderen Wert aus dem Intervall $\overline{ABA}$ beilege, so wird die Wellenlänge für beide Richtungen verschieden, aber zugleich auch die Geschwindigkeit; und die durch Interferenz entstehende stehende Welle bekommt, wie man leicht sieht, wieder die Wellenlänge wie bei der ersten Definition. Die Länge der stehenden Welle hängt also von der Gleichzeitigkeitsdefinition nicht ab; ihre Knotenpunkte stellen ja auch etwas objektiv Erkennbares dar, und ihr Abstand kann ohne Gleichzeitigkeitsdefinition gemessen werden.

Demnach ließe sich Axiom X dadurch bestätigen, daß die Wellenlänge einer bestimmten Spektrallinie zu den verschiedenen Jahreszeiten

sehr genau gemessen wird. Leider reicht die bisherige Genauigkeit nicht aus. Es wäre für die Prüfung eine Genauigkeit von mindestens 10^{-8} in der Wellenlänge erforderlich, während bisher nur rund $2 \cdot 10^{-7}$ erreicht wurde (Michelson).

Wir kommen jetzt zu Axiom IX. Dieses Axiom bedeutet eine bestimmte Auszeichnung der Einsteinschen Gleichzeitigkeit; es besagt die Symmetrie zweier Systeme mit Einsteinscher Gleichzeitigkeit in bezug auf die Längenmessung und kann die Forderung der „Relativität der Längenmessung" genannt werden. Es ist mit der Annahme äquivalent, daß sich in der Lorentztransformation die Koordinaten senkrecht zur Bewegungsrichtung identisch transformieren; es läßt sich aus dieser Annahme ableiten, wenn man die bestätigten Axiome I bis VIII hinzunimmt. (Umgekehrt läßt sich aus Axiom IX auch diese Annahme ableiten.) Wegen dieses Zusammenhangs ist das Axiom natürlich sehr plausibel. Aber es scheint vorerst keinen Weg zu geben, das Axiom direkt zu prüfen.

Sehr viel günstiger steht es dagegen mit Axiom D. Auch dieses Axiom zeichnet die Einsteinsche Gleichzeitigkeit aus, weil die Geschwindigkeit v des Verzögerungsfaktors erst definiert ist, wenn in K eine Gleichzeitigkeit definiert ist. Weiterhin scheint es ein System K auszuzeichnen; dies ist jedoch nur scheinbar, weil es sich zeigen läßt, daß derselbe Verzögerungsfaktor in bezug auf *jedes* Inertialsystem gilt, wenn er nur für *eines* gilt. (Dies ist eine Folgerung der Axiome I bis VIII und D; vgl. A., S. 87.) Infolgedessen ist Axiom D einem Axiom E äquivalent, welches die „Relativität der Zeitmessung" analog zu Axiom IX formuliert. Wir wählen trotzdem die weniger elegante Form des Axioms D, weil dieses Axiom einem unmittelbar zu kontrollierenden Tatbestand entspricht: es formuliert nämlich den *transversalen Dopplereffekt*.

Der Betrag des Dopplereffekts berechnet sich nach Einstein etwas anders als in der klassischen Kinematik, weil sich dem klassischen Dopplereffekt bei Einstein noch die Uhrenverzögerung der Lorentztransformation überlagert. Aber dieser Unterschied ist nicht meßbar, weil er immer auf den Betrag der Geschwindigkeit der Quelle abgeschoben werden kann und dieser nicht so genau direkt zu messen ist. Dagegen entsteht ein gerade noch meßbarer Unterschied, wenn sich die Quelle quer bewegt, d. h. senkrecht zur Verbindungslinie Quelle -Beobachter. Nach Einstein entsteht auch dann ein (zwar sehr kleiner) Dopplereffekt im Sinne einer Verlangsamung der Frequenz, während er nach der klassischen Kinematik in diesem Falle gleich Null ist. Dieser *transversale Dopplereffekt* ist identisch mit der Uhrenverzögerung der Lorentztransformation, wie wir sie in Axiom D formuliert haben.

Der Effekt fällt gerade noch in den Bereich des Meßbaren, wenn man Kanalstrahlteilchen als Licht aussendende Uhren benutzt. Man braucht dann nicht so sehr ihre Geschwindigkeit als ihre *Richtung* genau zu messen. Die Nullstelle N des Dopplereffekts (d. h. gleiche Frequenz für ruhendes und bewegtes Gasteilchen) liegt dann nicht im Winkel von 90^0 zur Bewegungsrichtung (vgl. die Fig. 1, in der 0 die Stelle des Licht aussendenden Teilchens bezeichnet), sondern im Sinne der Bewegungsrichtung um den Winkel δ verschoben, an der Stelle nämlich, wo sich die Einsteinsche Uhrenverzögerung mit einem schwachen die Frequenz erhöhenden Dopplereffekt kompensiert. Diese Verschiebung berechnet sich zu $\delta = \frac{1}{2}\frac{v}{c}$, wenn v die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet[1]). Hiernach wird $\delta = 11\,{}^1/_2$ Bogenminuten, wenn man die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen zu $v = 2 \cdot 10^8$ cm/sec annimmt. Man wird die Verschiebung am sichersten messen können, wenn man die Nullstellen auf beiden Seiten der Bewegungsrichtung beobachtet und die Abweichung 2δ des Winkels 2ϑ von 180^0 mißt. Auch eine nur *qualitative* Bestätigung der Abweichung von 180^0 wäre schon ein Gewinn, denn wenn dann auch Axiom D noch nicht bestätigt wäre, so wäre doch bereits die *absolute Transportzeit* widerlegt, welche die Uhrenverzögerung überhaupt bestreitet.

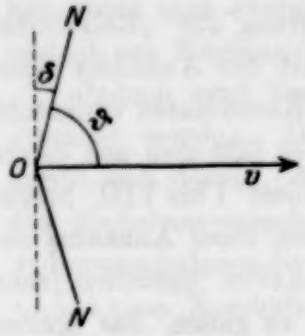


Fig. 1.
Zum transversalen Dopplereffekt.

Bisher sind jedoch keine derartigen Versuche ausgeführt; sie wären im Interesse der Relativitätstheorie sehr erwünscht.

Zusammenfassend können wir sagen: Von den drei unbestätigten Axiomen X, IX, D hat D die meiste Aussicht auf baldige experimentelle

---

[1]) Elementare Ableitung: Der Uhrenverzögerungsfaktor ist $= \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$, näherungsweise $= 1 - \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}$; die Einheitsdifferenz zwischen bewegter und ruhender Uhr ist also $= \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}$. Sie wird kompensiert durch einen Dopplereffekt, der durch die Komponente $v \cdot \sin\delta$ der Geschwindigkeit hervorgerufen wird, also $\frac{v \cdot \sin\delta}{c}$ beträgt. Aus der Gleichsetzung beider Ausdrücke und Ersatz von $\sin\delta$ durch δ folgt der obige Wert. — Die strenge Theorie ergibt für kleines $\frac{v}{c}$ das gleiche.

Nachprüfung, IX die wenigste. Mit der Bestätigung von D wäre zwar noch nicht die Lorentztransformation, aber eine nur wenig allgemeinere Transformation sichergestellt (die Transformation 75 in A., S. 87). Nach der Bestätigung von *D* würde ein gewisser allgemeiner Gesichtspunkt für IX sprechen. Denn wie schon ausgeführt wurde, läßt es sich zeigen, daß die Relativität der Zeitstrecken von dieser allgemeineren Transformation bereits erfüllt wäre; und man darf wohl vermuten, daß sie dann auch für Raumstrecken gilt. Bis auf die Sicherheit dieser Vermutung wäre dann die ganze Lorentztransformation sichergestellt, denn mit D und IX wird X und damit die ganze Lorentztransformation zur Folgerung, wenn man die bestätigten Axiome I bis VIII hinzunimmt.

Man möge nun keineswegs den Sinn dieser Darlegungen darin suchen, daß ich die Bestätigung dieser Axiome für unwahrscheinlich halte. Im Gegenteil scheinen sie mir bei dem gegenwärtigen Stande viel wahrscheinlicher als die Axiome der absoluten Transportzeit[1]); denn sie fügen sich dem System der schon bestätigten Axiome viel besser ein als die Axiome der absoluten Zeit, welche vor allem mit Axiom VIII, dem Resultat des Michelsonversuchs, physikalisch nicht recht zusammenpassen. Aber es scheint mir doch wichtig, das Augenmerk der experimentellen Physiker auf diese Lücken in der Relativitätstheorie zu richten, in der Hoffnung, daß Versuche zu ihrer Ausfüllung nicht mehr zu lange auf sich warten lassen.

IV. Zum Schluß soll noch auf einen eigentümlichen Irrtum eingegangen werden, der sich in die Auffassung der Relativitätstheorie eingeschlichen hat. Er betrifft das Problem der Lorentzkontraktion und führt uns damit zugleich zum Michelsonversuch.

Man hört oft die Meinung ausgesprochen, in der Lorentzschen Erklärung des Michelsonversuchs sei die Kontraktion des einen Apparatarmes eine „ad hoc ersonnene Hypothese", während sie bei Einstein auf die natürlichste Weise erklärt sei, nämlich als Folge der Relativierung des Gleichzeitigkeitsbegriffs. Aber dies ist falsch. Die Relativität der Gleichzeitigkeit hat mit der Stabkontraktion des Michelsonversuchs nichts zu tun, und die Einsteinsche Theorie gibt hierfür ebensowenig eine Erklärung wie die Lorentzsche.

Daß die genannte Meinung falsch ist, erhellt schon daraus, daß die Kontraktion des einen Apparatarmes gerade für das mitbewegte System

[1]) Über eine Möglichkeit, diese Zeit durch astronomische Messungen der Lichtgeschwindigkeit zu widerlegen, vgl. Reichenbach, Planetenuhr und Einsteinsche Gleichzeitigkeit, ZS. f. Phys. **33**, 628, 1925.

eintritt, in dem der Apparat ruht. Die „Einsteinsche Kontraktion“ würde nur erklären, daß der Arm verkürzt wird, wenn er von einem anderen System gemessen wird. Aber das würde zur Erklärung des Michelsonversuchs nicht genügen. Denn dieser beweist, daß der in der Längsrichtung der Bewegung liegende Stab, *im Ruhsystem gemessen*, kürzer ist, als er nach der klassischen Theorie sein sollte. Würde es ein ausgezeichnetes Inertialsystem J geben, und hätte man hierin zwei gleich lange starre Stäbe, von denen der eine sich nach der klassischen Theorie, der andere nach der Einsteinschen richten würde, so wären diese beiden Stäbe, in ein Inertialsystem S gebracht, nicht mehr gleich lang, wenn sie dort in der Längsrichtung der Bewegung liegen; der Einsteinsche Stab wäre kürzer. Und zwar würde dieser Unterschied sowohl in S als Unterschied der „Ruhlänge“, als auch von jedem anderen Inertialsystem aus als Unterschied in der „Länge der bewegten Stäbe“ gemessen werden. Es wird also in der Einsteinschen Theorie, genau so wie in der Lorentzschen, ein meßbar anderes Verhalten der starren Stäbe als in der klassischen Theorie behauptet, das mit der Gleichzeitigkeitsdefinition gar nichts zu tun hat.

Man hat oft die Begriffe *real* und *scheinbar* hier hineingebracht und die Einsteinsche Kontraktion eine scheinbare genannt im Gegensatz zur echten Lorentzkontraktion, die eine reale sei. Diese Begriffe sind ja verwirrend, aber sie treffen einen anzuerkennenden Unterschied, der nur richtig formuliert werden muß. Damit verhält es sich folgendermaßen. Die aus der Gleichzeitigkeit resultierende Einsteinsche Verkürzung bezieht sich auf den Vergleich zweier *verschiedener Größen*, die *derselben Theorie* angehören. Die „Länge eines bewegten Stabes“ ist eben etwas anderes als die „Länge eines ruhenden Stabes“, so wie etwa der „Gesichtswinkel eines Objekts aus 10 Meter Entfernung“ etwas anderes ist als der „Gesichtswinkel eines Objekts aus 100 Meter Entfernung“; beide Längenbegriffe gehen auf verschiedene Größen, und es ist weiter kein Wunder, daß sie zu verschiedenen Zahlwerten führen. Man kann diese Verschiedenheit einen *disjunktiven Unterschied* nennen; er betrifft verschiedene nebeneinander stehende Objekte. Was diesen Sachverhalt verdunkelt, ist, daß diese Objekte als verschiedene logische Funktionen desselben Arguments (nämlich des Stabes) aufgefaßt werden können; aber es sind eben doch *verschiedene* Funktionen, und sie stehen gleichberechtigt nebeneinander. Das wird ja sehr deutlich, wenn man die beiden Längenbegriffe als verschieden gerichtete Schnitte durch den Weltstreifen des Stabes in der Minkowskiwelt deutet; und es

gilt ja auch in gleicher Weise für das genannte Beispiel der Gesichtswinkel.

Anders aber liegt es mit der echten Lorentzverkürzung. Diese vergleicht die Verhaltungsweisen *derselben Größe*, wie sie sich nach *verschiedenen Theorien* ergeben. Hier geht es also auf einen Unterschied im *Wahrheitsanspruch*; die beiden Behauptungen schließen einander aus, *derselbe* starre Stab verhält sich bei *derselben* Art der Längenmessung anders, wenn die Lorentzsche oder Einsteinsche Theorie Recht hat, als wenn die klassische Theorie Recht hat. Wir sprechen deshalb hier von einem *alternativen Unterschied*; in ihm wird das *wirkliche* Verhalten der Dinge mit einem *möglichen* verglichen. Man erkennt: es sind nicht die Begriffe real und scheinbar, die hier heranzuziehen sind, sondern die Begriffe alternativ und disjunktiv. Und der alternative Unterschied besteht in der Erklärung des Michelsonversuchs genau so zwischen der Einsteinschen und der klassischen Theorie, wie zwischen der Lorentzschen und der klassischen Theorie, während zwischen Lorentzscher und Einsteinscher Theorie hier kein Unterschied besteht; beide behaupten nämlich den in A. als Axiom VIII (S. 69) formulierten Tatbestand, während die klassische Theorie hier einen andern Tatbestand behauptet. In diesem Tatbestand kommt der Gleichzeitigkeitsbegriff überhaupt nicht vor.

Man sollte deshalb die beiden „Verkürzungen" gar nicht mit demselben Namen bezeichnen. Es gibt eine Einsteinsche Verkürzung, welche aus der Relativität der Gleichzeitigkeit resultiert und die Länge des bewegten Stabes mit der des ruhenden Stabes vergleicht. Und es gibt eine Lorentzverkürzung, welche die Länge eines starren Stabes nach dem im Michelsonversuch beobachteten Tatbestand vergleicht mit der Länge des Stabes in der klassischen Theorie. Diese beiden Verkürzungen haben zufällig denselben Maßfaktor $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$, und dies ist wohl der Grund, warum man sie immer verwechselt hat. Sie bedeuten beide etwas völlig Verschiedenes. Auch in der Einsteinschen Theorie kommt, außer der Einsteinschen Verkürzung, die „Lorentzverkürzung" vor, und sie wird dort ebensowenig „erklärt" wie in der Lorentzschen Theorie, sondern einfach axiomatisch angenommen.

Wenn wir sagen, daß die beiden Maßfaktoren „zufällig" gleich sind, so soll dies heißen, daß ihre Gleichheit von gewissen Voraussetzungen abhängt; aber es besteht natürlich ein theoretischer Zusammenhang zwischen beiden Faktoren. Es läßt sich zeigen, daß sie unter der Voraussetzung der *Linearität der Transformation* immer gleich sein müssen, aber auch nur unter dieser Voraussetzung.

Beweis: Sei l ein Stab, der der Lorentzschen bzw. Einsteinschen Theorie folgt, dagegen L ein Stab, der der klassischen Theorie folgt; ihre Ruhlängen in K seien gleich, also $l\,{}^{K}_{K} = L\,{}^{K}_{K}$ (der obere Index bezeichnet das System, in dem gemessen wird, der untere das System, in dem der Stab ruht). Die Lorentzverkürzung bezieht sich auf das Verhältnis

$$l\,{}^{K'}_{K'} : L\,{}^{K'}_{K'}. \tag{1}$$

Die Einsteinsche Verkürzung betrifft aber das Verhältnis

$$l\,{}^{K}_{K'} : l\,{}^{K}_{K}. \tag{2}$$

Nun ist nach der klassischen Theorie $L\,{}^{K}_{K'} = L\,{}^{K}_{K}$ (in diesem Vergleich wird nur die Gleichzeitigkeit von K benutzt, auf die von K' kommt es gar nicht an), also ist wegen der erstgenannten Gleichheit auch $L\,{}^{K}_{K'} = l\,{}^{K}_{K}$. Deshalb wird (2) gleich dem Verhältnis

$$l\,{}^{K}_{K'} : L\,{}^{K}_{K'}. \tag{3}$$

Wegen der Linearität der Transformation (und nur für diese) ist aber (3) dasselbe Verhältnis wie (1), also ergibt auch (2) dasselbe Verhältnis wie (1).

Wenn wir jetzt aber auf die Frage der hier zu fordernden *Erklärung* näher eingehen wollen, so müssen wir zuvor darauf hinweisen, daß das Problem außerordentlich verdunkelt wird durch die Verwendung des Wortes „Verkürzung". Denn dieses Wort verführt zu einer falschen Anwendung der Kausalforderung. Man sucht nach einer *Ursache der Verkürzung*, man glaubt also, eine Ursache für den *Unterschied* der verglichenen Größen finden zu müssen. Diese Vorstellung hat große Verwirrung angerichtet. Sie bewirkt, daß man die eine Theorie, die klassische, für bevorzugt hält; ihre Gesetze sollen die Dinge ohne Ursache befolgen, und erst für die *Abweichung* von diesem Verhalten will man eine Ursache verantwortlich machen. Aber es ist offensichtlich, daß es das gleiche Kausalproblem darstellt, ob sich die Maßstäbe und Uhren auf die klassische oder auf die relativistische Transformation einstellen. Das Wort *Einstellung*, von Weyl zum erstenmal in diesem Zusammenhang gebraucht, charakterisiert das Problem sehr gut. Daß zwei Maßstäbe, an jedem Orte benachbart verglichen, gleich groß sind, kann kein Zufall sein; es muß als *Einstellung auf das Feld* erklärt werden, in dem die Maßstäbe wie Probekörper gebettet sind. Wie die Magnetnadel sich auf das magnetische Feld ihrer unmittelbaren Umgebung einstellt, freilich nur in ihrer *Richtung*, stellen sich Maßstäbe und Uhren mit ihren *Einheitslängen* auf das *metrische Feld* ein. Alle metrischen Beziehungen zwischen materiellen Gebilden müssen so erklärt werden, also auch der im Michelsonversuch beobachtete Tatbestand, wonach sich starre Stäbe in bestimmter Weise auf die Lichtbewegung einstellen. Die Antwort kann natürlich nur eine ausgeführte Theorie der

Materie geben, von der wir noch nicht die leiseste Vorstellung besitzen; sie muß erklären, warum die Anhäufung gewisser Feldstellen besonderer Dichte, der Elektronen, gerade die Metrik des umgebenden Feldes in einfacher Weise zum Ausdruck bringt. Das Wort Einstellung deutet hier also nur auf eine *Aufgabe* hin, ohne selbst eine *Antwort* zu sein; der vorliegende *Tatbestand* ist ohne Benutzung des Wortes Einstellung in den Körperaxiomen streng formuliert. Wenn wir diese Theorie der Materie einmal besitzen, können wir das metrische Verhalten der materiellen Gebilde erklären; vorerst aber kann von einer Erklärung in der Einsteinschen Theorie so wenig die Rede sein wie in der Lorentzschen oder der klassischen.

Welches ist denn der Vorzug der Einsteinschen Theorie vor der Lorentzschen? Er liegt nicht etwa darin, daß Einstein eine Erklärung des Michelsonversuchs gäbe; das geschieht gar nicht, sondern der Michelsonversuch wird einfach als Axiom in die Theorie aufgenommen. Sondern er liegt darin, daß hier auf eine Erklärung des Michelsonversuchs durch eine „Verkürzung" *verzichtet* wird. Eben diese „Erklärung" der Lorentzschen Theorie ist ihr Fehler; sie setzt die klassischen Beziehungen als „von selbst gültig" voraus und stellt die falsche Kausalforderung, die die Abweichung hiervon als durch eine Ursache bewirkt auffaßt.

Jetzt können wir auch die Frage beantworten, was sich in der Relativitätstheorie ändern würde, wenn die Versuche Millers als Beweis angesehen werden müßten, daß der bisherige negative Ausfall des Michelsonversuchs nicht prinzipiell festgehalten werden darf. *Nicht* ändern würde sich die Einsteinsche *Zeitlehre*, sie hat mit dem Michelsonversuch gar nichts zu tun. Nicht ändern würde sich auch die *Lichtgeometrie*; sie bleibt auf jeden Fall eine mögliche Definition der raumzeitlichen Metrik, und wahrscheinlich eine viel bessere und genauere als die Geometrie der starren Stäbe und natürlichen Uhren. Ändern aber würde sich unser Wissen über die Einstellung der materiellen Gebilde auf die Lichtgeometrie. Von den Körperaxiomen, soweit sie sich von denen der klassischen Theorie unterscheiden, ist der Michelsonversuch bisher als einziges bestätigt. Fällt dieses, so wird man sich über den Zusammenhang der materiellen Gebilde mit der Lichtgeometrie eine verwickeltere Auffassung bilden müssen.

Das würde aber die relativistische Physik nicht so sehr erschüttern. Es ist von vornherein eigentlich sehr unwahrscheinlich, daß die Körperaxiome völlig streng erfüllt sein sollen. Das Licht ist ein physikalisch

sehr viel einfacheres Gebilde als ein materieller Stab, und wenn man einen Zusammenhang zwischen beiden sucht, sollte man zunächst annehmen, daß er nicht einem so idealen Schema entspricht, wie es die Körperaxiome behaupten. Vielleicht haben die Körperaxiome nur die Geltung einer ersten Annäherung, etwa wie die idealen Gasgesetze, die sich bei größerer Genauigkeit auch nicht aufrecht halten lassen. Eine schärfere Übereinstimmung läßt sich nur bei den Uhren erwarten, aber auch nicht für mechanische Uhren oder rotierende Planeten, sondern nur für die *Atomuhren*; denn Lichtfrequenz und Lichtgeschwindigkeit sind verwandte Phänomene und könnten wohl in einfacher Beziehung stehen. Hierfür spricht ja auch die jetzt immer deutlicher heraustretende Rotverschiebung der Spektrallinien, die allerdings der allgemeinen Relativitätstheorie angehört und deshalb hier nicht erwähnt worden ist. (§ 42 in A.)

Was beweisen denn aber die bekannten elektrodynamischen Versuche von Wilson, Trouton-Noble usw.? Sie beweisen, daß für die Elektrodynamik die Lichtgeometrie viel wichtiger ist als die Geometrie der starren Stäbe und Uhren. Sie bedürfen zu ihrer Erklärung nicht der Körperaxiome. Es ist im Gegenteil viel wahrscheinlicher, daß sich die Gesetze der Elektrodynamik auf die Metrik des *Lichtes* beziehen, und nicht auf die Metrik der materiellen Gebilde. So erscheint denn eine Entwicklung durchaus möglich — zu der ja auch schon Ansätze vorliegen —, bei der die Definition der Metrik durch Stäbe und Uhren (abgesehen von den Atomuhren) aufgegeben wird, weil diese Gebilde zu komplizierte und daher ungenaue Mechanismen darstellen. Daß damit nicht alles Messen überhaupt entfällt, ja daß das Messen damit im Gegenteil nur genauer fundiert wird, ist durch die Konstruktion der Lichtgeometrie gezeigt, welche die Relativitätstheorie von den Körperaxiomen unabhängig macht.

Auch der Michelsonversuch bedeutet also nur einen einzelnen Stein im Bauwerk der Relativitätstheorie, und wenn er historisch auch einer der Grundpfeiler war, so bedeutet er im logischen System doch nur die Verknüpfung der lichtgeometrischen Grundlage mit der Theorie der materiellen Gebilde. Wieweit aber diese Verknüpfung von der Theorie zutreffend vermutet wird, kann nur die zukünftige Erfahrung lehren.

Über die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1925.)

In der folgenden Arbeit wird eine Methode beschrieben, die Lichtzerstreuung der Erdatmosphäre mit einem optischen Pyrometer von Le Chatelier zu messen. Die Beobachtungsergebnisse, die mit Hilfe dieser Methode erhalten sind, zeigen, daß bei der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre der sogenannte Mie-Effekt außerordentlich stark ist. Diese Tatsache, wie auch einige andere, können auf die Wirkung größerer Staubpartikel u. dgl. zurückgeführt werden.

Wenn ein Lichtstrahl sich durch einen trüben Körper fortpflanzt, so wird er durch die Elemente dieses Körpers mehr oder weniger zerstreut. Dabei kann die Intensität J des zerstreuten Lichtes als eine Funktion des Ablenkungswinkels Θ betrachtet werden. Diese Frage wurde theoretisch zuerst von Rayleigh [1]), von G. Mie [2]) und später von R. Gans [3]) betrachtet.

Wie die Theorie zeigt, wird das Licht symmetrisch nach vorn und hinten von einem Teilchen nur dann zerstreut, wenn die Teilchengröße gegen die Wellenlänge des Lichtes klein ist. Bei wachsender Teilchengröße aber pflanzt sich, wie zuerst Mie gezeigt hat, der größte Teil des abgebeugten Lichtes in Richtungen fort, die von den primär erregenden Strahlen wenig abweichen. Also muß hier J schnell mit wachsendem Θ sich verkleinern. Daß das auch oft in der Wirklichkeit der Fall ist, wurde experimentell von R. Gans [4]) und von B. A. Szegvari [5]) nachgewiesen. Doch haben sie den Mie-Effekt nur qualitativ untersucht [6]).

Das Ziel dieser Arbeit ist, den Mie-Effekt für die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre quantitativ festzustellen. Das kann erreicht werden, indem man die Helligkeit des klaren Himmels in verschiedenen Richtungen mißt. Die Messung der Helligkeit des klaren Himmels wurde schon mehrmals vorgenommen, z. B. von Wild [7]), Schramm [8]) und besonders

---

[1]) Rayleigh (Strutt), Phil. Mag. (4) **41**, 107, 274, 477, 1871; (5) **12**, 81, 1881; **47**, 375, 1899.

[2]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 428, 1908; vgl. Hans Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925.

[3]) R. Gans, Ann. d. Phys. **76**, 26, 1925.

[4]) Derselbe, l. c.

[5]) B. A. Szegvari, ZS. f. Phys. **21**, 348, 1924.

[6]) Nur für die Lichtzerstreuung in Flammen wurden quantitative Messungen von H. Senftleben und E. Benedict ausgeführt (Ann. d. Phys. **60**, 297, 1919).

[7]) Wild, Bull. Petersburg **21**, 312, 1876; **23**, 290, 1877.

[8]) Schramm, Diss. Kiel 1901.

von Chr. Wiener[1]). Doch sind die Beobachtungsergebnisse, welche über diese Frage vorliegen, nicht genügend eingehend und nicht immer für unseren Zweck passend. Deshalb wurde von mir eine Reihe Messungen vorgenommen, um den Charakter der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre quantitativ festzustellen.

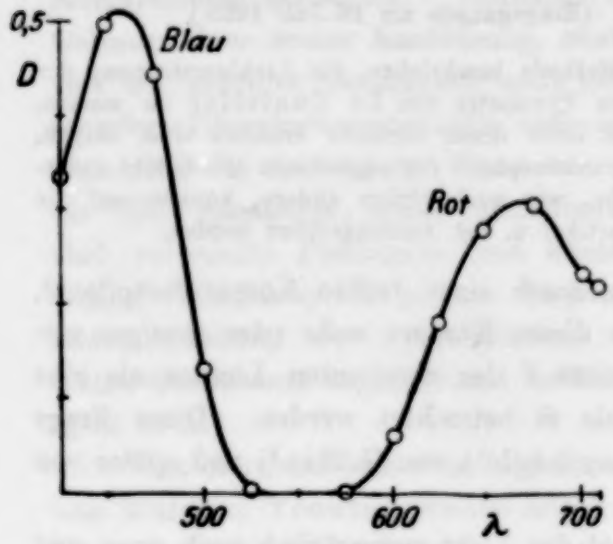


Fig. 1.

Die Helligkeit des Himmels wurde mittels eines optischen Pyrometers von Le Chatelier gemessen. Dabei wurde vor dem Pyrometer in entsprechender Lage ein totalreflektierendes Prisma aufgestellt, welches man um die horizontal gerichtete optische Achse des Pyrometers drehen konnte. Außerdem konnte man das Pyrometer um eine vertikale Achse drehen. Dadurch war es möglich, jeden beliebigen Punkt des Himmels zu untersuchen. Beim totalreflektierenden Prisma, sowie auch beim Gestell des Pyrometers waren Zeiger und Kreisteilungen angebracht, welche ermöglichten, die Beobachtungsrichtung bis auf 0,5° genau festzustellen.

Bei den Beobachtungen wurden zwei Lichtfilter, ein rotes und ein blaues verwendet. Die Durchlässigkeit D dieser Lichtfilter für verschiedene Wellenlängen λ gibt die folgende Tabelle 1. Die Werte von D,

Tabelle 1. (Fig. 1.)

λ	D		λ	D	
	Rot	Blau		Rot	Blau
425	—	0,334	600	0,062	—
450	—	**0,498**	625	0,182	—
475	—	0,445	650	0,282	—
500	—	0,132	675	**0,308**	—
525	—	0,0062	700	0,234	—
550	—	—	710	0,221	—
575	0,0027	—			

[1]) Chr. Wiener, Abh. d. Kais. Leop.-Carol. Acad. Nova Acta **78**, Nr. 1; vgl. auch C. Le Roy Meissinger, Science (N. S.) **55**, 20, 1922; W. Brückmann, Meteorol. ZS. **39**, 107, 1922; F. E. Fowle, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 99, 1922; R. W. Wood, Phil. Mag. **39**, 423, 1920; P. Gruner, Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. **8**, 120, 1919.

welche in dieser Tabelle aufgeführt sind, wurden mit Hilfe eines Spektrophotometers von König-Martens erhalten.

λ ist in mμ gemessen.

Wie die Fig. 1 zeigt, kann man das Maximum für D für das Rotfilter bei $\lambda = 666\,\text{m}\mu$ und für das Blaufilter bei $\lambda = 455\,\text{m}\mu$ annehmen.

Die Messungen der Helligkeit des Himmels wurden von einer etwa 25 m über dem Erdboden gelegenen Beobachtungsstelle ausgeführt. Der Horizont (durch 10 bis 20 km entfernte Hügel gebildet) war größtenteils frei sichtbar, was den Messungsbereich sehr erweiterte.

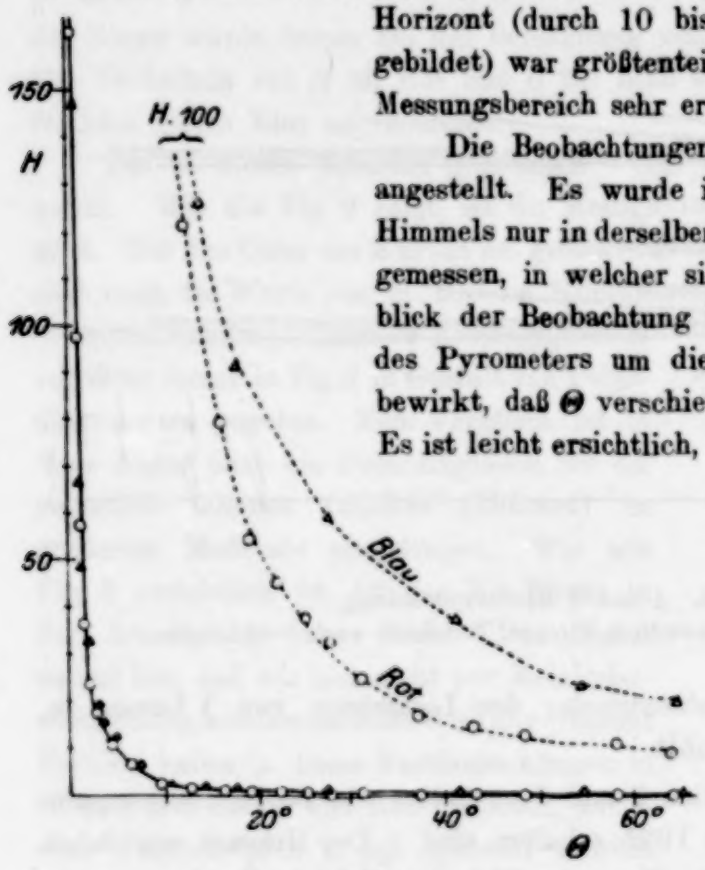


Fig. 2.
○ rot, △ blau.

Die Beobachtungen wurden folgendermaßen angestellt. Es wurde immer die Helligkeit des Himmels nur in derselben Höhe über dem Horizont gemessen, in welcher sich die Sonne im Augenblick der Beobachtung befand. Durch Drehung des Pyrometers um die vertikale Achse wurde bewirkt, daß Θ verschiedene Größe haben konnte. Es ist leicht ersichtlich, daß dabei die untersuchte Schichtdicke der Luft immer konstant blieb. Wenn man dabei noch auf die Krümmung der Atmosphärenschicht verzichtet, da der Erdradius sehr groß ist, so findet man, daß die Luft bei allen erwähnten Beobachtungsrichtungen durch Sonnenstrahlen gleicher Intensität beleuchtet ist. Wenn aber trotzdem der Himmel bei verschiedenen Θ verschiedene Helligkeit aufweist, so ist diese Erscheinung vollkommen auf die ungleichmäßige Lichtzerstreuung in der Luft zurückzuführen. Natürlich muß der Himmel bei solchen Beobachtungen möglichst wolkenlos sein. Da gewöhnlich die Intensität der direkten Sonnenstrahlen viel größer als die Intensität des zerstreuten Lichtes ist, so kann man auf dieses letzte Licht verzichten. Würde man dabei annehmen, daß die lichtzerstreuenden Teilchen in der Atmosphäre alle gleichartig sind, so könnte man die Helligkeit des Himmels H bei jedem möglichen Θ der Intensität des durch

ein jedes Teilchen gestreuten Lichtes proportional annehmen. Es ist aber von vornherein klar, daß die erwähnten Teilchen durchaus verschieden sind, weshalb H in Wirklichkeit eine Summe von verschiedenen J ist und seine Änderung in Abhängigkeit von Θ nur die gesamte Lichtstreuung verschiedenartiger Teilchen als Funktion des Winkels Θ charakterisiert.

Die Helligkeit H ist weiter unten immer in Lambert gegeben. Also ist die Helligkeit einer solchen leuchtenden Fläche als Eins angenommen,

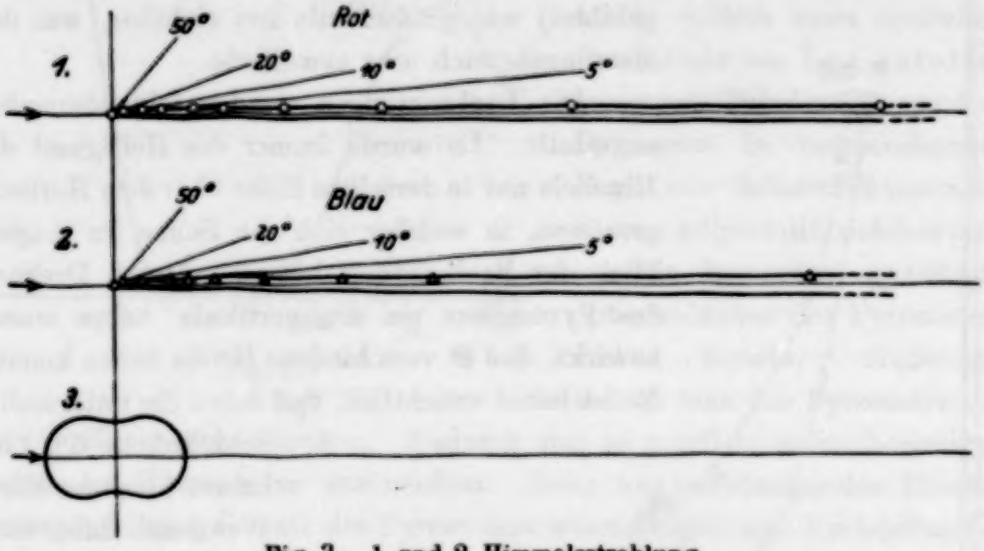


Fig. 3. 1 und 2 Himmelsstrahlung,
3 Strahlung eines unendlich kleinen Teilchens nach Rayleigh.

bei welcher jedes Quadratzentimeter den Lichtstrom von 1 Lumen in normaler Richtung ausstrahlt.

Die folgenden Tabellen 2 und 3 enthalten die Beobachtungsergebnisse, welche am 20. Mai 1925 erhalten sind. Der Himmel war dabei fast wolkenlos (sehr leichte Cirren im Süden). Θ ist in Grad gemessen. α bedeutet die Höhe der Sonne über dem Horizont; es sind dabei immer zwei Werte für α aufgeführt, der erste gibt die Größe von α am Anfang und der zweite die Größe von α am Ende der Messung. (Die Bewegung

Tabelle 2.
α = von 51 bis 49°. Rotfilter.

Θ . .	0,6°	1,0°	1,3°	1,9°	2,5°	3,2°	4,5°	6,4°	9,6°	12,8°	16,3°
H . .	162	97,5	57,0	36,4	23,8	17,5	10,6	6,60	2,13	1,21	0,79

Θ . .	19,2°	22,2°	25,2°	28,4°	31,4°	37,4°	43,2°	48,4°	58,8°	64,2°
H . .	0,54	0,45	0,38	0,33	0,25	0,17	0,15	0,13	0,11	0,09

Tabelle 3.
a = von 46 bis 44,5°. Blaufilter.

Θ	0,7°	1,1°	1,4°	2,1°	2,8°	3,5°	5,0°	7,1°
H	147	66,7	48,4	32,3	21,5	15,5	12,1	5,66
Θ	10,6°	14,1°	17,7°	28,0°	41,4°	54,8°	65,2°	75,2°
H	1,85	1,26	0,91	0,59	0,38	0,23	0,20	0,18

der Sonne wurde immer bei der Berechnung von Θ in Betracht gezogen.) Das Verhältnis von H für Rot und H für Blau wurde für direkte Sonnenstrahlen gleich Eins angenommen.

Die in diesen Tabellen gegebenen Werte von H sind auf 10 Proz. genau. Wie die Fig. 2 zeigt, ist der Helligkeitsgradient außerordentlich groß. Um den Gang der Kurven bei größeren Θ besser zu veranschaulichen, sind noch die Werte von $H.100$ im Koordinatensystem aufgetragen (gestrichene Kurven). Dieselbe Abhängigkeit H von Θ ist ferner in Fig. 3 in Gestalt von Polardiagrammen gegeben. Zum Vergleich ist in diese Figur auch ein Polardiagramm für ein unendlich kleines Teilchen (Molekel) in größerem Maßstabe eingetragen. Wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, ist der Mie-Effekt in der Atmosphäre sehr stark. Das deutet darauf hin, daß wir hier nicht nur Molekularzerstreuung, sondern auch die Wirkung größerer Partikel haben [1]). Diese Partikeln können in Gestalt von Staub- und Rauchteilchen, kleinsten Wassertropfen u. dgl. gedacht werden.

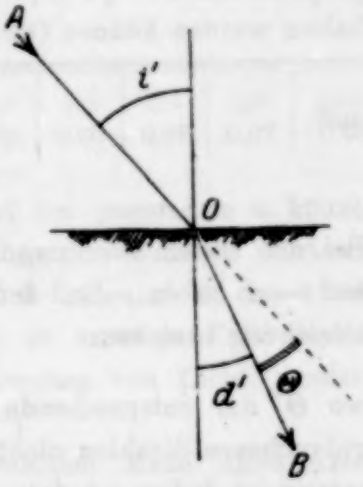


Fig. 4.
AO einfallender Strahl,
OB gebrochener Strahl.

Wenn aber die lichtstreuenden Teilchen genügend groß sind, so kann man außer der Beugungszerstreuung des Lichtes auch Brechung und Reflexion nach den gewöhnlichen Gesetzen erwarten. Betrachten wir zuerst die Reflexion. Wenn man auf mehrmalige Reflexion verzichtet und annimmt, daß bei Reflexion die Möglichkeit der Reflexion für alle Θ die gleiche ist, so erhalten wir nach Fresnel:

$$J_r = a\,\frac{1}{2}\left[\frac{\sin^2(i-d)}{\sin^2(i+d)} + \frac{\mathrm{tg}^2(i-d)}{\mathrm{tg}^2(i+d)}\right] = \frac{a}{2}\,F(i,d), \qquad (1)$$

[1]) Vgl. A. Gockel, Meteorol. ZS. 40, 129, 1923; I. I. Tichanowsky, ebenda 41, 173, 1924.

wobei J_r die Intensität des reflektierten Lichtes und a eine Konstante bedeuten. Außerdem ist

$$i = \frac{\pi - \Theta}{2}$$

und

$$d = \arcsin \frac{\sin i}{n},$$

wo n den Brechungskoeffizienten bezeichnet [1]).

Jetzt gehen wir zur Brechung über. In erster Annäherung kann man annehmen, daß jeder gebrochene Strahl zweimal abgelenkt wird, nämlich beim Eintritt und beim Austritt aus dem lichtzerstreuenden Teilchen. Ist die Ablenkung bei der ersten Brechung Θ', und bei der zweiten Θ'', so haben wir:

$$\Theta' + \Theta'' = \Theta. \tag{2}$$

Die Intensität des Lichtes nach der ersten Brechung nach Fresnel ist proportional $1 - \frac{1}{2} F(i', d')$, wo i' und d' aus folgenden Gleichungen erhalten werden können (siehe Fig. 4):

$$i' - d' = \Theta'$$

und

$$d' = \arcsin \frac{\sin i'}{n}.$$

Bei der ersten Brechung kann Θ' einen beliebigen Wert zwischen $+\pi$ und $-\pi$ haben. Bei der zweiten Brechung muß immer die folgende Gleichung bestehen:

$$\Theta'' = \Theta - \Theta',$$

wo Θ'' der entsprechende Ablenkungswinkel ist, da sonst die zweimal gebrochenen Strahlen nicht die gegebene Richtung, welche dem Winkel Θ entspricht, haben würden.

Dementsprechend muß die Intensität eines elementaren, zweimal gebrochenen Strahles proportional

$$[1 - \tfrac{1}{2} F(i', d')]\,[1 - \tfrac{1}{2} F(i'', d'')]$$

sein. Dabei ist

$$i'' - d'' = \Theta'' = \Theta - \Theta'$$

und

$$d'' = \arcsin \frac{\sin i''}{n}.$$

Da aber der Wert von Θ' sich verändern kann, was die Änderung von Θ'' bedingt, so muß die Intensität des durch ein Teilchen in der Richtung

---

[1]) Vgl. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **30**, 66, 1924.

von Θ gegangenen Lichtes J_d eine Summe der Intensitäten aller elementaren Strahlen sein, die verschiedenen Werten von Θ' entsprechen:

$$J_d = b\int_{-\pi}^{+\pi}[1-\tfrac{1}{2}F(i',d')]\,[1-\tfrac{1}{2}F(i'',d'')]\,d\Theta'. \qquad (3)$$

Hier ist b eine Konstante. Die Intensität J des gesamten durch Reflexion und Brechung zerstreuten Lichtes muß eine Summe von J_r und J_d sein:

$$J = J_r + J_d.$$

Man kann also die Größe von J immer als Funktion von Θ berechnen, wenn der Brechungskoeffizient der streuenden Teilchen gegeben ist. Fig. 5 gibt ein Polardiagramm für den Fall, daß $n = 1{,}56$ ist[1]). Wie aus dieser Figur ersichtlich, haben wir hier auch eine solche Verteilung der Intensitäten, welche einem stark ausgeprägten Mie-Effekt gleicht. Die entsprechenden Zahlen sind in folgender Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4.

$a = 1,\ b = 1.$

Θ	0^0	5^0	10^0	20^0	30^0	40^0	60^0	90^0	180^0
J[2])	1,80	1,60	1,42	1,09	0,80	0,60	0,26	0,07	0,05

Bei passender Wahl der Konstanten und bei passendem n könnte man eine quantitative Übereinstimmung zwischen den relativen Werten J aus Tabelle 4 und H aus den Tabellen 2 und 3 finden, doch das würde nicht der Wirklichkeit entsprechen, da wir in unserem Falle immer nicht nur die Reflexions- und Brechungszerstreuung von Licht, sondern auch eine Zerstreuung durch Beugung haben[3]).

Um die Frage zu beantworten, in welchem Maße diese Arten der Streuung in unserem Falle auftreten, kann man H für rote Strahlen mit H für blaue vergleichen.

Bekanntlich muß, wenn wir eine Beugungsstreuung haben, das Verhältnis dieser Helligkeiten umgekehrt proportional den vierten Potenzen der entsprechenden Wellenlängen sein[4]).

---

[1]) Totalreflexion ist nach dem Gesagten hier nicht berücksichtigt. J_d wurde mit Hilfe der Simpsonschen Formel erhalten. Vgl. Chr. Wiener, l. c.

[2]) In willkürlichen Einheiten.

[3]) Vgl. R. Mecke, Ann. d. Phys. **65**, 257, 1921; F. W. P. Götz, Astron. Nachr. **213**, 65, 1921.

[4]) Rayleigh, l. c.; diese Gesetzmäßigkeit läßt sich auch aus der Quantentheorie des Lichtes ableiten; vgl. darüber L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **30**, 253, 1924.

Schon früher wurde erwähnt, daß bei unserem Rotfilter das Licht von der Wellenlänge 666 mμ und beim Blaufilter von der Wellenlänge 455 mμ am meisten durchgelassen wird. In erster Annäherung kann man auf das Licht anderer Wellen-längen verzichten. Dann erhalten wir:

$$\frac{(\lambda \text{ rot})^4}{(\lambda \text{ blau})^4} = 4{,}6\ ^{1}).$$

Wenn wir jetzt die Werte für das Verhältnis

$$\frac{H \text{ blau}}{H \text{ rot}}$$

aus den Kurven der Fig. 2 entnehmen, so erhalten wir Zahlen, welche in folgender Tabelle 5 gegeben sind:

Tabelle 5.

Θ	2^0	5^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0
$\frac{H \text{ blau}}{H \text{ rot}}$	1,00	1,06	1,18	1,55	2,05	2,38	2,25	2,15

Die Zahlen dieser Tabelle sind alle kleiner als 4,6. Das deutet darauf hin, daß, besonders bei kleineren Θ, sich dem Lichte, welches durch Beugung zerstreut ist, und die blaue Farbe des Himmels bedingt, immer eine Menge reflektierten und gebrochenen, annähernd weißen Lichtes beimengt [2]).

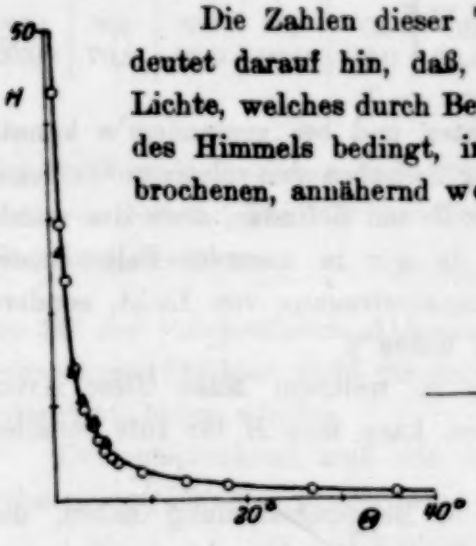


Fig. 6. ○ $\alpha = 22^0$, △ $\alpha = 3^0$.

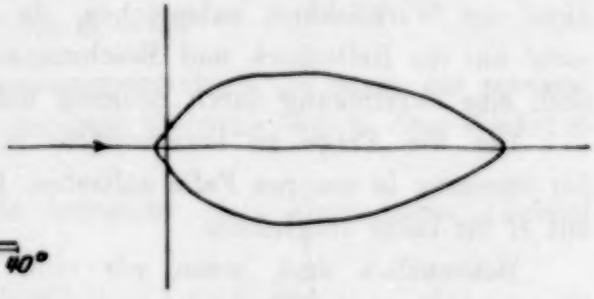


Fig. 5.

[1]) Dieser Wert gilt nur dann, wenn die Absorption und die Teilchengröße verschwindend klein sind. Wenn das nicht der Fall ist, so erhält man eine kleinere Zahl. So z. B. fanden H. Senftleben und E. Benedict (l. c.), daß für Rußteilchen, die in einer Flamme suspendiert sind, in unserem Falle:

$$\frac{H \text{ blau}}{H \text{ rot}} = 2{,}2 \text{ ist.}$$

[2]) Vgl. A. Gockel, Verh. Schweiz. Naturf. Ges. 100. Jahresvers. Lugano 1919, 2. Teil, S. 81, 1920.

Zum Schluß dieser Arbeit möchte ich noch darauf hinweisen, daß der Charakter der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre durchaus nicht immer der gleiche ist. So z. B. gibt die folgende Tabelle 6 die Beobachtungsresultate, die am 19. Mai 1925 erhalten sind, welche, wie die Fig. 6 zeigt, einer solchen Formel annähernd entsprechen:

$$H = \frac{30}{\Theta}.$$

Die Zahlen dagegen, welche am 20. Mai 1925 erhalten sind, weisen schon eine andere Abhängigkeit von Θ auf, wie es Fig. 2 zeigt.

Tabelle 6.

α = von 23 bis 22°. Rotfilter.

Θ	0,9°	1,3°	1,7°	2,1°	2,9°	3,6°	4,2°	4,9°
H	43,4	29,5	23,7	14,7	9,62	8,11	6,42	5,09

Θ	5,6°	6,3°	9,0°	13,6°	18,0°	27,0°	36,0°
H	4,34	3,78	3,02	1,89	1,51	0,94	0,76

In die Fig. 6 sind noch die Punkte eingetragen, die den Werten von H entsprechen, welche an demselben Tage (19. Mai 1925) bei $\alpha = 3°$ erhalten sind. Trotz des großen Unterschiedes in der Höhe der Sonne über dem Horizont legen sich diese Punkte auf dieselbe Kurve. Die entsprechenden Zahlen gibt die folgende Tabelle 7.

Tabelle 7.

α = von 3,50 bis 3°. Rotfilter.

Θ	1°	2°	3°	4°	5°
H	26,6	14,3	10,6	7,91	5,85

In anderen Fällen ändert sich H sehr schnell mit änderndem α, wie es die Tabelle 8 zeigt, welche die Beobachtungsergebnisse vom 16. Mai 1925 wiedergibt.

Tabelle 8. Rotfilter.

Θ	0,8°	2,0°	10°	30°	50°	
H	—	14,9	6,98	1,06	0,51	$\alpha = 7{,}5°$
H	32,6	6,32	1,11	0,26	0,17	$\alpha = 6{,}0°$
H	—	4,71	0,93	0,30	0,18	$\alpha = 3{,}0°$
H	4,71	2,45	0,26	0,11	—	$\alpha = 1{,}5°$

Alles Gesagte zeigt, daß die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre sehr veränderlich ist und daß vorläufig nur einige qualitative Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden können. Weitere systematische Beobachtungen, deren Ziel ist, H als Funktion des Barometerstandes und anderer Größen zu erforschen, werden fortgesetzt.

Zum Schluß möchte ich Herrn G. P. Woronkoff für die bereitwillige Hergabe der nötigen Apparatur meinen besten Dank aussprechen.

Moskau, den 4. Juni 1925, Plechanoff-Institut für Volkswirtschaft.

Versuch einer quantitativen Fassung des Korrespondenzprinzips und die Berechnung der Intensitäten der Spektrallinien. I.

Von Ig. Tamm in Moskau.

(Eingegangen am 15. Juli 1925.)

Es wird versucht, dem Kramers-Bornschen Grundgedanken folgend, das Korrespondenzprinzip quantitativ zu verschärfen, indem die wahren (quantentheoretischen) Größen den zwischen Anfangs- und Endzustand im J_k-Raume geradlinig korrespondierenden (klassisch berechneten) Größen gleichgesetzt werden [auch wenn die letzteren in der Form (7) nicht darstellbar sind]. — Auf Grund des verschärften Korrespondenzprinzips werden dann die relativen Intensitäten der Zeemankomponenten quantitativ berechnet. Die empirisch gesicherten Gesetzmäßigkeiten, insbesondere auch die Ornstein-Burgersche Summenregel ergeben sich dabei als einfache Folgerungen aus dem verschärften Korrespondenzprinzip. — Die gewonnenen Gleichungen erlauben es, für jede beliebige Spektrallinie die relativen Intensitäten ihrer Zeemankomponenten zu bestimmen.

§ 1. Verschärfte Fassung des Korrespondenzprinzips. Die Grundlage der Quantentheorie bilden drei Hauptpostulate: das Postulat der stationären Zustände, die Bohrsche Frequenzbedingung und das Korrespondenzprinzip. Im Gegensatz zu den erstgenannten Postulaten ist dem Korrespondenzprinzip der rein qualitative Charakter seiner Aussagen eigentümlich. Trotz seiner außerordentlichen Fruchtbarkeit ist wohl das Korrespondenzprinzip nur als eine Zwischenstufe auf dem Wege zu der Erkenntnis der wahren Quantengesetze anzusehen. Man kann wohl sagen, daß eine der wichtigsten Aufgaben der Quantentheorie in der Notwendigkeit besteht, die qualitativen Aussagen des Korrespondenzprinzips durch streng formulierte Quantengesetze zu ersetzen. Auf dem Wege zur Lösung dieser Aufgabe sind neuerdings wichtige Fortschritte gemacht worden.

Schon im Jahre 1919 hat Kramers in seiner Dissertation auf einen wichtigen Zusammenhang zwischen den quantentheoretischen und den klassisch berechneten Frequenzen der Atomausstrahlung aufmerksam gemacht, der folgendermaßen formuliert werden kann. Man betrachte ein bedingt-periodisches System, dessen Quantenzustand durch die Quantenzahlen n_k charakterisiert sei; die Werte der Wirkungsvariablen J_k sind also durch $J_k = h n_k$ definiert. Einem bestimmten Quantensprung $n_k \to n_k + \tau_k$ entspricht die Quantenausstrahlung von der Frequenz

$$\nu_{qu} = \frac{\Delta E}{h}. \tag{1}$$

Dieser Quantenausstrahlung korrespondiert die klassisch berechnete Oberschwingung des Systems von der Frequenz

$$\nu_{kl} = \sum_k \tau_k \nu_k = \sum_k \tau_k \frac{\partial H}{\partial J_k}, \tag{2}$$

wo mit $\nu_k = \frac{\partial H}{\partial J_k}$ die Grundfrequenzen des Systems bezeichnet sind.

Betrachtet man nun die Korrespondenz zwischen den quantentheoretischen und den klassischen Frequenzen etwas näher, so stößt man, wie bekannt, auf die für das Korrespondenzprinzip charakteristische Schwierigkeit: soll man klassisch die Bewegung des Systems in dem Anfangs- oder Endzustand betrachten, oder in einem geeignet gemittelten Zwischenzustand? Kramers hat gezeigt, daß diese Frage folgendermaßen zu beantworten ist. Man denke sich den Übergang $n_k \to n_k + \tau_k$ von dem Anfangs- zu dem Endzustand geradlinig in dem „Phasenraume der J_k" ausgeführt; d. h. man setze für die Wirkungsvariablen

$$J_k = h(n_k + \mu \tau_k) \tag{3}$$

und lasse den Parameter μ von 0 bis 1 anwachsen. Für jede beliebige Funktion $\Phi(J_k)$ der Wirkungsvariablen gilt dann

$$\frac{1}{h}\frac{d\Phi}{d\mu} = \sum_k \tau_k \frac{\partial \Phi}{\partial J_k}. \tag{4}$$

In Formel (2) eingesetzt, ergibt diese Gleichung

$$\nu_{kl} = \frac{1}{h}\frac{dH}{d\mu}. \tag{5}$$

Da andererseits die Werte des Parameters μ im Anfangs- und im Endzustande sich um 1 unterscheiden, so läßt sich die Bohrsche Frequenzbedingung (1) folgendermaßen schreiben:

$$\nu_{qu} = \frac{1}{h}\frac{\Delta E}{\Delta \mu},$$

oder auch, wenn die Hamiltonsche Funktion H der Gesamtenergie des Systems gleich ist, in der Form

$$\nu_{qu} = \frac{1}{h}\frac{\Delta H}{\Delta \mu}. \tag{1a}$$

Man erkennt also, daß der Zusammenhang zwischen ν_{qu} und ν_{kl} dem Zusammenhange zwischen dem Differenz- und dem Differentialquotienten entspricht.

Dieser quantitative Zusammenhang läßt sich auch folgendermaßen formulieren: die wahre (quantentheoretische) Frequenz ν_{qu} ist dem im J_k-Raume „geradlinigen" Mittelwerte der korrespondierenden (klassischen) Frequenz ν_{kl} gleich. Es gilt nämlich:

$$\int_0^1 \nu_{kl}\, d\mu = \int_0^1 \sum_k \tau_k \frac{\partial H}{\partial J_k}\, d\mu = \frac{1}{h}\int_0^1 \frac{dH}{d\mu}\, d\mu = \frac{\Delta H}{h} = \nu_{qu}. \qquad (6)$$

M. Born hat neuerdings einen Versuch gemacht, die klassischen Gesetze für die Störung bedingt-periodischer Systeme, die durch Hinzufügen innerer Kopplungen oder äußerer Felder bewirkt wird, in ganz analoger Weise abzuändern[1]). Born erweitert nämlich das eben geschilderte Kramerssche Rechnungsverfahren zu folgender allgemeiner Regel: überall, wo eine klassisch berechnete Größe die Form

$$A_{kl} = \sum_k \tau_k \frac{\partial \Phi(J_k)}{\partial J_k} = \frac{1}{h}\frac{d\Phi}{d\mu} \qquad (7)$$

hat, ist sie durch den geradlinigen Mittelwert oder den Differenzquotienten zu ersetzen:

$$A_{qu} = \int_0^1 A_{kl}\, d\mu = \frac{1}{h}\int_0^1 \frac{d\Phi}{d\mu}\, d\mu = \frac{\Delta\Phi}{h}. \qquad (8)$$

Diese Regel hat sich besonders bei der Behandlung der Dispersionserscheinungen bewährt, wo sie zu der bekannten Kramersschen Dispersionsformel geführt hat.

Die schönen Erfolge, welche die Kramers-Bornsche Quantisierungsregel schon gezeitigt hat, legen den Versuch nahe, das Anwendungsgebiet dieser Regel auch auf solche Fälle zu erweitern, wo die klassisch berechneten Größen in der Form einer Differentialquotientensumme $\sum_k \tau_k \frac{\partial}{\partial J_k}$ nicht darstellbar sind. Wir werden also versuchsweise folgende Arbeitshypothese aufstellen (unter vorläufiger Beschränkung auf nicht entartete Systeme): ist eine klassisch berechnete Größe $A_{kl}(J_k)$ als Summe der Beiträge $A_\tau(J_k)$ einzelner Oberschwingungen darstellbar[2]), so ist jede der den Quantensprüngen $n_k \to n_k + \tau_k$ korrespondierenden

---

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **26**, 379, 1924.

[2]) Der Kürze halber schreiben wir $A_\tau(J_k)$ statt $A_{\tau_1 \tau_2 \ldots \tau_f}(J_1, J_2, \ldots J_f)$, wo f der Anzahl der Freiheitsgrade des Systems gleich ist.

Partialgrößen $A_\tau(J_k)$ quantentheoretisch durch den im J_k-Raume geradlinigen Mittelwert zwischen dem Anfangs- und Endzustand zu ersetzen:

$$A_{qu}(hn_k \to hn_k + h\tau_k) = \int_0^1 A_\tau(hn_k + h\mu\tau_k)\, d\mu. \tag{9}$$

Wird sich dieser Versuch, das Korrespondenzprinzip streng quantitativ zu erfassen, als richtig erweisen, so wird damit die Möglichkeit gegeben, die Mehrzahl der für die Atomeigenschaften maßgebenden Größen zu bestimmen und die qualitativen Aussagen des Korrespondenzprinzips zu präzisieren. Insbesondere wird sich dann die Bohrsche Frequenzbedingung als eine einfache Folge des verschärften Korrespondenzprinzips deuten lassen [vgl. Gleichung (6)].

Die angegebene Fassung des Korrespondenzprinzips kann in eine nähere Beziehung zu den durch Bohr-Kramers-Slater eingeführten Vorstellungen über den Zusammenhang von Strahlung und Atombau gebracht werden. Betrachten wir z. B. die die Ausstrahlung und die Reaktion auf die Einstrahlung betreffenden Fragen. Nach Bohr-Kramers-Slater ist in allen diesen Fällen das Verhalten der Atome dem Verhalten einer Reihe von virtuellen Resonatoren äquivalent, deren jeder einem bestimmten Quantensprunge zugeordnet ist. Die Frequenz der virtuellen Resonatoren ist nach Kramers dem „geradlinigen" Mittelwerte der korrespondierenden Frequenz des klassischen Ersatzmodells gleich. Unsere Arbeitshypothese besagt unter anderem, daß derselbe Zusammenhang auch zwischen den Ausstrahlungsintensitäten (s. unten) der Quantenatome und der klassischen Ersatzmodelle besteht. Ist die Intensität der Ausstrahlung berechnet, so kann man auf Grund des Energieprinzips, dem eine statistische Gültigkeit beizulegen ist, auch die Lebensdauer der angeregten Atomzustände bestimmen usw.

Aber nicht nur die Gesetze der Aus- und Einstrahlung, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Kopplungen der Atome in den Molekülen und der Elektronen in den Atomen lassen sich mit Hilfe der virtuellen Resonatoren beschreiben und fallen also in den Gültigkeitsbereich unserer Arbeitshypothese [1]).

Leider sind im allgemeinen noch zusätzliche Annahmen nötig, um aus der angegebenen quantitativen Fassung des Korrespondenzprinzips eindeutige Schlüsse auf die Eigenschaften der Atome zu ziehen. Stellt man

[1]) Siehe Born, l. c.; vgl. auch I. Frenkel, ZS. f. Phys. **30**, 50, 1924, besonders S. 64, der, einem ähnlichen Gedankengang folgend, die Abstoßungskräfte zwischen den Atomen zu verstehen gesucht hat.

sich z. B. die Aufgabe, die Intensitäten der Spektrallinien zu berechnen, so entsteht die Frage, ob die Amplitudenquadrate der korrespondierenden Oberschwingungen unmittelbar zu mitteln sind, oder ob man erst die Amplituden zu mitteln hat, um dann durch Quadrieren zu den Intensitäten überzugehen. Vielleicht sind auch andere Möglichkeiten zu berücksichtigen.

Ähnliche Schwierigkeiten hatte auch Born in seiner mehrmals erwähnten Arbeit zu überwinden. Er fand nämlich eine Darstellung der klassisch (in zweiter Näherung) berechneten Störungsenergie W_2, in der diese als Summe der Beiträge einzelner Oberschwingungen erscheint:

$$W_2 = -\sum_{(\nu\tau)>0}^{\tau}\sum^{k}\tau_k\frac{\partial}{\partial J_k}\left(\frac{|D_\tau|^2}{\nu_{kl}}\right). \tag{10}$$

Hier bedeuten die $D_\tau = D_{\tau_1\tau_2\ldots\tau_f}$ die Koeffizienten der Fourierentwicklung der Störungsfunktion und ν_{kl} ist gleich $\sum_i \nu_i\tau_i$. Seiner Quantisierungsregel (8) gemäß unterwirft dann Born die Größe W_2 einer „geradlinigen" Mittelwertbildung, doch vorerst ersetzt er in dem Ausdruck (10) die klassischen Größen ν_{kl} und $|D_\tau|^2$ durch korrespondierende quantentheoretische Größen ν_{qu} und $\Gamma(n_k+\tau_k, n_k)$. Nur in dieser Weise gelangt er zu der Kramersschen Dispersionsformel. Die Frage, wie die Γ zu berechnen sind, hat Born offen gelassen, doch bemerkt er, daß es nicht sinnvoll zu sein scheint, für die Fourierkoeffizienten D_τ selbst die korrespondierenden Größen zu suchen, und daß offenbar nur die quadratischen Bildungen $|D_\tau|^2$ quantentheoretische Bedeutung haben. Unserer Grundannahme gemäß müßte man also das Bornsche Rechnungsverfahren durch die Zusatzforderung zu ergänzen suchen, daß die $\Gamma(n_k+\tau_k, n_k)$ den geradlinigen Mittelwerten der korrespondierenden Größen $|D_\tau|^2$ gleich sind. Nur unter Hinzunahme solch einer Zusatzforderung läßt sich die Berechnung der Störungsenergie W_2 wirklich durchführen.

Es scheint uns, daß auch bei der Berechnung der Intensitäten der Spektrallinien entsprechenderweise nicht die Amplituden der Oberschwingungen C_τ des Ersatzmodells, sondern die quadratischen Bildungen $|C_\tau|^2$, die eine unmittelbare physikalische Bedeutung haben, zu mitteln sind. Die Beziehung zwischen den Fourierkoeffizienten des elektrischen Momentes C_τ und den Ausstrahlungsintensitäten $i(n_k+\tau_k, n_k)$ muß jedenfalls dieselbe sein, wie zwischen den Fourierkoeffizienten der Störungsenergie D_τ und den Größen $\Gamma(n_k+\tau_k, n_k)$, denn es besteht im Falle der Störung des Systems durch einfallendes Licht eine einfache Proportionali-

tät zwischen D_τ und C_τ einerseits und zwischen $\Gamma(n_k + \tau_k, n_k)$ und $i(n_k + \tau_k, n_k)$ andererseits [1]).

§ 2. Die rationalen Intensitätsverhältnisse der Multiplettlinien und der Zeemankomponenten. Wir gehen jetzt zu der Prüfung der angegebenen Quantisierungsregel über und werden sie zu diesem Zwecke auf die Berechnung der Intensitäten der Spektrallinien anwenden. Um den störenden Einfluß der Anregungsbedingungen auszuschließen, werden wir unsere Betrachtungen auf die relativen Intensitäten solcher Linien zu beschränken haben, deren Anfangsterme möglichst geringe Unterschiede aufweisen. Es kommen demnach nur die Multiplettlinien, die Zeeman- und Starkeffektkomponenten, die Bandenlinien u. dgl. in Betracht.

Die die relativen Intensitäten der Spektrallinien betreffenden Fragen sind zurzeit nicht nur in theoretischer, sondern auch in experimenteller Hinsicht noch sehr wenig aufgeklärt. Erst im vorigen Jahre gelang es Burger und Dorgelo, bei der Erforschung der Intensitätsverhältnisse der Multiplettlinien einfache quantitative Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, die einen für die Quantentheorie charakteristischen arithmetischen Charakter besitzen [2]). Im besonderen ist dabei die folgende Summenregel hervorzuheben: Die Summen der Intensitäten der Linien eines Multipletts mit gemeinsamen End- (bzw. Anfangs-) Niveaus sind dem statistischen Gewicht dieser gemeinsamen Niveaus proportional. Diese Regel ist durch zahlreiche Messungen bestätigt worden [3]).

Ornstein und Burger haben diese Regel verallgemeinert und auf die Berechnung der Intensitätsverhältnisse der Zeemankomponenten angewandt [4]). Wie bekannt, ist allen magnetischen Niveaus das gleiche statistische Gewicht beizulegen. Weiter ist zu beachten, daß bei der Anwendung auf die Zeemankomponenten die Summenregel nicht für die vom Standpunkt des Beobachters abhängigen Intensitäten, sondern für die allseitig gestrahlte Energie anzusetzen ist. Betrachtet man die Intensitäten, die die Zeemankomponenten bei transversaler Beobachtung besitzen, so hat man in der energetischen Summenregel die Intensitäten der senkrecht

---

[1]) Vgl. M. Born, l. c. Gl. (19a) und (34) und Kramers und Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925, Gl. (24), (28) und (29). Unter $i(n_k + \tau_k, n_k)$ sollen hier die Amplitudenquadrate der virtuellen Resonatoren verstanden werden.

[2]) H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924.

[3]) Vgl. die zusammenfassende Darstellung in A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Auflage, 1924, weiter R. Frerichs, ZS. f. Phys. **31**, 305, 1925, und H. B. Dorgelo, ebenda, S. 827.

[4]) Ornstein und Burger, ZS. f. Phys. **29**, 241, 1924.

polarisierten Komponenten doppelt zu zählen, weil jede von diesen auch longitudinal als Zirkularkomponente ausgestrahlt wird. Man kann auch statt der ausgestrahlten Energie die „Sprungzahlen", d. h. die relativen Häufigkeiten der Quantensprünge einführen. Da die ausgestrahlte Energie proportional dem Produkte aus $h\nu$ in die Sprungzahl des betreffenden Quantenübergangs ist, und da die Frequenzen der verschiedenen Zeemankomponenten einander beinahe gleich sind, so ist beim Übergang von den im Quereffekt beobachteten relativen Intensitäten zu den Sprungzahlen bei den π- bzw. σ-Komponenten ein Faktor 1 bzw. 2 hinzuzunehmen. Die Ornstein-Burgersche Summenregel läßt sich nun folgendermaßen fassen:

1. Summenregel. Für jede Multiplettlinie ist die Summe aller Sprungzahlen von (bzw. nach) einem beliebigen Anfangs- (bzw. End-) Niveau m_0 nach (bzw. aus) allen erlaubten magnetischen End- (bzw. Anfangs-) Niveaus von m_0 unabhängig; allen Werten von m_0 entsprechen also gleiche Sprungzahlensummen.

Bei der Berechnung der Intensitäten der Zeemankomponenten benutzen weiter Ornstein und Burger noch folgende zwei empirischen Regeln[1]):

2. Symmetrieregel. Die zur Lage der magnetisch nicht beeinflußten Linie symmetrisch liegenden Komponenten haben gleiche Intensität.

3. Polarisationsregel. Jede Spektrallinie soll bei transversaler Beobachtung im Magnetfelde im ganzen unpolarisiert erscheinen; es soll also die gesamte Intensität aller σ-Komponenten der gesamten Intensität aller π-Komponenten gleich sein.

Gegen die Gültigkeit dieser letzten Regel sind von Bohr Bedenken geltend gemacht worden[2]). Man muß dabei die Beobachtungen von Egoroff und Georgiewsky in Betracht ziehen, wonach in der Gesamtstrahlung gewisser Spektrallinien im Magnetfelde die σ-Komponenten überwiegen. Diese Beobachtungen wurden von zahlreichen anderen Forschern bestätigt[3]). Auch bei der Beobachtung der einzelnen getrennten Zeemankomponenten erweist sich nach Schätzungen von E. Back die Gesamtintensität der σ-Komponenten größer als die der π-Komponenten.

---

[1]) Wie hier, so wird auch in allem folgenden vorausgesetzt, daß das Magnetfeld hinreichend schwach ist.

[2]) Göttinger Vorträge, III. Vortrag, 14. Juni 1922. Diese Vorträge waren mir unzugänglich. Zitiert nach H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925.

[3]) Vgl. zusammenfassende Darstellung in W. Voigts Artikel in Graetzs Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. IV, S. 624.

Die drei angegebenen Regeln ermöglichen es, die relativen Intensitäten der Zeemankomponenten der einfachen Dublett- und Triplettlinien (Hauptserie und scharfe Nebenserie) zu berechnen und führen dabei zu einer ziemlich weitgehenden Übereinstimmung mit der Erfahrung. Bei den höheren Termkombinationen reichen aber diese Regeln zu der Berechnung der Intensitäten nicht aus.

§ 3. Berechnung der Intensitäten der Zeemankomponenten auf Grund des verschärften Korrespondenzprinzips. Wir werden jetzt untersuchen, ob die Aussagen des verschärften Korrespondenzprinzips mit dem geschilderten empirischen Tatsachenmaterial vereinbar sind. In der vorliegenden Mitteilung werden wir uns dabei nur auf den Zeemaneffekt beschränken[1]).

Sommerfeld und Heisenberg haben für das klassische Ersatzmodell schon seit einigen Jahren die relativen Intensitäten der Zeemankomponenten berechnet[2]). Die Ergebnisse ihrer Rechnungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Sei j die innere, m die magnetische Quantenzahl, und sei θ der Winkel zwischen der j-Achse und der Richtung des Magnetfeldes. Es gilt dann $\cos\theta = \frac{m}{j}$. Weiter seien i_-, i_0 und i_+ die relativen Intensitäten der Ausstrahlung des Ersatzmodells im Quereffekt, die den Quantenübergängen $\Delta m = -1$, $\Delta m = 0$, $\Delta m = +1$ korrespondieren[3]); es sind also diese Größen den Amplitudenquadraten der betreffenden Oberschwingungen des Ersatzmodells proportional. Es sind endlich noch drei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die der betreffenden Spektrallinie korrespondierende Änderung Δj der inneren Quantenzahl ± 1 oder 0 beträgt. Die Rechnung ergibt:

$$\left.\begin{array}{l}\Delta j = +1\\ \Delta j = 0\\ \Delta j = -0\end{array}\right| \quad i_- : i_0 : i_+ = \left|\begin{array}{l}(j-m)^2 : 4(j^2-m^2) : (j+m)^2,\\ j^2-m^2 : 4m^2 : j^2-m^2,\\ (j+m)^2 : 4(j^2-m^2) : (j-m)^2.\end{array}\right. \qquad (11)$$

---

[1]) Die Anwendung unseres Verfahrens auf die Berechnung der Intensitäten der Multiplettlinien und der Störungsenergie führt zu einigen Schwierigkeiten, die vielleicht eine Abänderung des Verfahrens nötig machen werden. Diesbezügliche Fragen werden einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten.

[2]) A. Sommerfeld und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **11**, 131, 1922.

[3]) Im Gegensatz zu Sommerfeld und Heisenberg wollen wir unter Δ die Differenz: End- minus Anfangswert der betreffenden Quantenzahlen verstehen. Dem Übergang $m = 1 \to m = 2$ z. B. entspricht also $\Delta m = +1$. Somit haben wir in unseren Endformeln (12) und (15) unter j und m die Anfangswerte dieser Zahlen zu verstehen.

Um nun die wahren Intensitäten der Zeemankomponenten, also die Amplitudenquadrate der virtuellen Resonatoren zu bestimmen, hat man nach § 1 die korrespondierenden Größen i zwischen dem Anfangs- und Endzustand zu mitteln, also in die Formeln (11) $j + \mu . \Delta j$ statt j und $m + \mu . \Delta m$ statt m einzusetzen und nach μ von $\mu = 0$ bis $\mu = 1$ zu integrieren. Bezeichnet man die gemittelten Größen mit $\bar{i}$, so hat man z. B. im Falle $\Delta j = +1$ zu setzen:

$$\Delta j = +1 \quad \bar{i}_- : \bar{i}_0 : \bar{i}_+ = \int_0^1 (j - m + 2\mu)^2 d\mu : \int_0^1 \{(j+\mu)^2 - m^2\} d\mu : \int_0^1 (j + m + 2\mu)^2 d\mu,$$

Die Ausrechnung ergibt:

$$\left.\begin{array}{l}\Delta j = +1\\ \Delta j = \;\;0\\ \Delta j = -1\end{array}\right\} \; i_- : i_0 : i_+ = \begin{cases} (j-m)(j-m+2)+\frac{4}{3} : 4\{j(j+1)-m^2+\frac{1}{3}\} \\ \qquad : (j+m)(j+m+2)+\frac{4}{3}, \\ j^2 - m(m-1) - \frac{1}{3} : 4m^2 : j^2 - m(m+1) - \frac{1}{3}, \\ (j+m)(j+m-2)+\frac{4}{3} : 4\{j(j-1)-m^2+\frac{1}{3}\} \\ \qquad : (j-m)(j-m-2)+\frac{4}{3}. \end{cases} \tag{12}$$

Es soll bemerkt werden, daß eigentlich dem Sinne des verschärften Korrespondenzprinzips nach nicht die relativen Intensitäten i, sondern die Quadrate der Amplituden der Oberschwingungen $|C_\tau|^2$, welche sich von den Größen i durch einen gemeinsamen Proportionalitätsfaktor unterscheiden, zu mitteln sind. Da dieser Faktor eine Funktion von Quantenzahlen, also auch von μ ist, so würde seine Hinzunahme das Resultat der Mittelung wesentlich beeinflussen können. Leider müssen wir uns mit dem angegebenen Näherungsverfahren begnügen und den Proportionalitätsfaktor vernachlässigen. Denn erstens sind die wahren Bahnen des Leuchtelektrons, also auch die Fourierzerlegung des elektrischen Atommomentes bisweilen unbekannt. Aber wenn wir uns auch mit der einfachsten Annahme der präzessierenden relativistischen Ellipsenbahn des Leuchtelektrons begnügen wollten, so sind doch, wie bekannt, auch in diesem Falle die Amplituden der Oberschwingungen recht komplizierte Funktionen der Quantenzahlen und die Ausrechnung der Mittelwerte fällt sehr langwierig aus. Wir begnügen uns also mit dem angegebenen Näherungsverfahren, dessen Berechtigung wir in der weitgehenden Übereinstimmung der so gewonnenen Resultate mit der Erfahrung erblicken.

Vielleicht wird es sich aber bei der Weiterentwicklung der Theorie zeigen, daß das angegebene Verfahren nicht nur näherungsweise, sondern streng richtig ist, und daß man immer die zu mittelnden Größen vor der Mittelung einer Art Normierung zu unterwerfen hat, die in dem be-

trachteten Falle auf die Weglassung des gemeinsamen Proportionalitätsfaktors hinausläuft.

Da nur der weggelassene Proportionalitätsfaktor, nicht aber die relativen Größen i von den Quantenzahlen n, k und r abhängen, so sind die von uns berechneten relativen Intensitäten von diesen Quantenzahlen unabhängig. Weiter unten werden wir sehen, inwieweit diese Unabhängigkeit durch die Erfahrung bestätigt wird. Bevor wir aber den Vergleich mit der Erfahrung vornehmen, haben wir noch die Gleichung (12) einer zweiten Mittelung zu unterwerfen.

W. Heisenberg[1]) hat nämlich gezeigt, daß die Berechnung der anomalen Zeemanaufspaltungen mit Hilfe des Ersatzmodells zu richtigen Ergebnissen nur in dem Falle führt, wenn man bei der Berechnung die Annahme macht, daß jeder Quantenzustand nicht durch einen bestimmten Wert j_0 der inneren Quantenzahl, sondern durch ein Paar solcher Werte $j_0 - \frac{1}{2}$ und $j_0 + \frac{1}{2}$ definiert ist. Sei H_{kl} die in gewöhnlicher Weise berechnete Energie des Ersatzmodells. Dann ist nach Heisenberg die wahre quantenmechanische Energie H_{qu} folgendermaßen zu berechnen:

$$H_{qu} = \int_{j_0 - \frac{1}{2}}^{j_0 + \frac{1}{2}} H_{kl} \, . \, dj. \tag{13}$$

Die quantenmechanische Energie ist also dem im Phasenraum der Wirkungsvariablen längs eines Einheitsabschnitts der j-Linie genommenen Mittelwerte der Energie des Ersatzmodells gleich. Eine Mittelung solcher Art werden wir im folgenden zum Unterschied von der „korrespondenzmäßigen" als „quantenmechanisch" bezeichnen.

Heisenbergs Verfahren hat sich weiter bei der Berechnung des quadratischen Zeemaneffekts bestätigt[2]). Seinem Gedankengang folgend, werden wir auch die in (12) angegebenen relativen Intensitäten der Zeemankomponenten einer zu (13) analogen Mittelung unterwerfen[3]).

Es sei dabei noch folgendes bemerkt. Will man eine theoretisch gewonnene, die inneren Quantenzahlen j enthaltende Formel mit der Erfahrung vergleichen, so entsteht eine gewisse Zweideutigkeit, denn die inneren Quantenzahlen können, wie bekannt, in zwei verschiedenen Weisen den empirisch ermittelten Spektraltermen zugeordnet werden. Die nach

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 291, 1924.
[2]) A. Landé, ZS. f. Phys. **30**, 329, 1924.
[3]) Der Umstand, daß Heisenberg das Paulische Ersatzmodell mit doppelt magnetischem Atomrumpf benutzt, ist für die Berechnung der Intensitäten belanglos.

Landé normierten Werte der inneren Quantenzahlen sind nämlich um $\frac{1}{2}$ größer als die Sommerfeldschen:

$$j_L = j_S + \tfrac{1}{2}.$$

Soll aber die Heisenbergsche Mittelung vorgenommen werden, so fällt diese Zweideutigkeit fort. Da nämlich Heisenberg bei der in der Gleichung (13) angegebenen Mittelung (zwischen $j = j_0 - \frac{1}{2}$ und $j = j_0 + \frac{1}{2}$) die Landéschen Werte der inneren Quantenzahlen benutzt, so hat man bei der Verwendung der Sommerfeldschen Zahlen, wie leicht einzusehen ist, über den Bereich $j_0 \to j_0 + 1$ zu mitteln. Die Wahl der Normierung der inneren Quantenzahlen hängt also nur von der Art der vorgenommenen Mittelwertbildung ab. Die Unbestimmtheit bei der Deutung der theoretischen Formeln fällt also fort; wie auch die Normierung gewählt wird, so führt doch für jeden Spektralterm die geeignet vorgenommene Mittelung zu einem ganz bestimmten Zahlenresultat.

Wir werden im folgenden die Sommerfeldschen Werte der inneren Quantenzahlen benutzen. Der quantenmechanische Mittelwert $\bar{\bar{i}}$ der in den Gleichungen (12) angegebenen relativen Intensitäten $\bar{i}$ wird also folgendermaßen zu berechnen sein:

$$\bar{\bar{i}} = \int_j^{j+1} \bar{i}\, dj. \tag{14}$$

In dieser Weise gelangen wir nach einer leichten Rechnung zu unseren Endformeln:

$$\left.\begin{aligned} \Delta j &= +1 \\ \Delta j &= 0 \\ \Delta j &= -1 \end{aligned}\right\} \bar{\bar{i}}_- : \bar{\bar{i}}_0 : \bar{\bar{i}}_+ = \begin{cases} (j-m)(j-m+3) + \frac{8}{3} : 4\{j(j+2) - m^2 + \frac{7}{6}\} \\ \qquad : (j+m)(j+m+3) + \frac{8}{3}, \\ (j+m)(j-m+1) : 4m^2 : (j-m)(j+m+1), \\ (j+m)(j+m-1) + \frac{2}{3} : 4(j^2 - m^2 + \frac{1}{6}) \\ \qquad : (j-m)(j-m-1) + \frac{2}{3}. \end{cases} \tag{15}$$

Es soll hier noch bemerkt werden, daß die Reihenfolge der beiden Mittelwertbildungen (der korrespondenzmäßigen und der quantenmechanischen) umgekehrt werden kann, ohne die Endgleichungen abzuändern.

§ 4. Diskussion der Resultate. Wir wollen jetzt aus unseren Gleichungen einige allgemeine Folgerungen ziehen und mit den Erfahrungstatsachen vergleichen.

a) Die Abhängigkeit von den Quantenzahlen der kombinierenden Terme. Die relativen Intensitäten $\bar{\bar{i}}$ der Zeemankomponenten sind nur von den Quantenzahlen j und m, nicht aber von den Quantenzahlen n, k und r abhängig (vgl. dazu S. 67). Wegen der vor-

genommenen „korrespondenzmäßigen" Mittelung zwischen Anfangs- und Endzustand bleiben weiter die relativen Intensitäten $\bar{\bar{i}}$ bei der Vertauschung der Anfangswerte j_a und m_a mit den Endwerten j_e und m_e unverändert, d. h. die Zeemankomponenten zweier Spektrallinien, von denen die eine dem Übergang $j_0 \to j_0 + \Delta j$ und die andere dem entgegengesetzten Übergang $j_0 + \Delta j \to j_0$ entspricht, haben gleiche relative Intensitäten[1]).

Das vorhandene, übrigens sehr dürftige Beobachtungsmaterial scheint diese Ergebnisse zu bestätigen. Die Unabhängigkeit der relativen Intensitäten von der Hauptquantenzahl n kann als empirisch gesichert angesehen werden, die Unabhängigkeit von der Azimutalquantenzahl k erscheint wenigstens plausibel, wie es die Tabelle 1 zeigt. In dieser Tabelle sind nach Schätzungen von E. Back[2]) Intensitäten der Zeemankomponenten einiger Linien mit gemeinsamen Anfangs- und Endwerten der inneren Quantenzahl zusammengestellt. Man hat dabei zu beachten, daß die tatsächliche Reihenfolge der Komponenten im Zerlegungsbild von dem Aufspaltungsfaktor g und demnach auch von den Quantenzahlen k und r abhängt und also für zwei Linien mit gemeinsamen Anfangs- und Endwerten der inneren Quantenzahl sehr verschieden ausfallen kann. Um den Vergleich zu erleichtern, sind daher in der Tabelle 1 die einzelnen Komponenten nicht nach ihrer Reihenfolge im Zerlegungsbilde, sondern nach aufsteigenden magnetischen Quantenzahlen ihrer Anfangs-

Tabelle 1.

Multiplettcharakter	Kombinierende j-Werte	Termkombination	Relat. Intensitäten der Zeemankomponenten
Dubletts . .	$j = \frac{3}{2} \rightleftarrows j = \frac{1}{2}$	$(s\,p_2)$ $(p_1\,d_2)$	10 : 6 : (10) : (10) : 6 : 10 10 : 6 : (9) : (9) : 6 : 10
Tripletts . .	$j = 1 \rightleftarrows j = 1$	$(s\,p_1)$ $(p_1\,d_1)$	6 : (10) : 6 : 6 : (10) : 6 6 : (10) : 6 : 6 : (10) : 6
Tripletts . .	$j = 1 \rightleftarrows j = 0$	$(s\,p_0)$ $(p_0\,d_1)$	5 : (10) : 5 8 : (10) : 8
Tripletts . .	$j = 2 \rightleftarrows j = 1$	$(s\,p_2)$ $(p_1\,d_2)$ $(p_2\,d_1)$	10 : 8 : (8) : 2 : (10) : 2 : (8) : 8 : 10 10 : 5 : (8) : 1 : (10) : 1 : (8) : 5 : 10 10 : 4 : (6) : 1 : (6) : 1 : (6) : 4 : 10

[1]) Es ist nicht schwer, sich durch unmittelbare Rechnung davon zu überzeugen, daß unsere Gleichungen (15) dieser Forderung wirklich Genüge leisten.

[2]) Zitiert nach A. Sommerfeld und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **11**, 131, 1922.

niveaus eingeordnet. Die parallel polarisierten Komponenten sind eingeklammert. Bei der Betrachtung der Tabelle hat man den sehr angenäherten Charakter der Zahlenangaben zu berücksichtigen.

Was endlich die Vertauschbarkeit der Anfangs- und Endwerte der inneren Quantenzahl betrifft, so wird sie durch die Tatsache bestätigt, daß die Zerlegungsbilder der entsprechenden Linien der Hauptserie und der 2. Nebenserie [(sp) und (ps)] identisch sind.

b) Symmetrieregel. Zu jeder gegen die magnetisch unbeeinflußte Linie verschobenen Zeemankomponente, die einem Quantensprunge Δm aus einem magnetischen Anfangsniveau m_0 (bzw. nach einem Endniveau m_0) korrespondiert, gibt es, wie bekannt, eine symmetrisch liegende Komponente, die dem Sprunge $-\Delta m$ aus dem Anfangsniveau $-m_0$ (bzw. nach dem Endniveau $-m_0$) korrespondiert. Diese beiden Komponenten sollen nach der Symmetrieregel gleiche Intensitäten haben. Nun zeigt sich, daß diese Regel in den Gleichungen (15) enthalten ist. Denn zwei Komponenten, die sich nur durch die Vorzeichen bei m und Δm unterscheiden, haben gleiche Intensitäten $\overline{\overline{i}}$. Ist z. B. die erste Komponente durch $\Delta j = +1$, $\Delta m = -1$, $m = m_0$ bestimmt, so hat sie nach den Gleichungen (15) die relative Intensität

$$\overline{\overline{i}}_{-}(\Delta j = +1,\ m = m_0) = (j - m_0)(j - m_0 + 3) + \tfrac{8}{3},$$

und die zu ihr symmetrisch liegende die gleiche Intensität

$$\overline{\overline{i}}_{+}(\Delta j = +1,\ m = -m_0) = (j - m_0)(j - m_0 + 3) + \tfrac{8}{3}.$$

c) Das Landésche Zusatzverbot. Dieses empirisch gesicherte Verbot, das einen Zusatz zu den Auswahlregeln bildet, verbietet, wie bekannt, den Übergang $0 \to 0$ in der magnetischen Quantenzahl, wenn gleichzeitig $\Delta j = 0$ ist. Auch diese Regel ist in den Gleichungen (15) enthalten. Denn die relative Intensität $\overline{\overline{i}}_0$ der dem Übergange $\Delta j = 0$, $\Delta m = 0$ entsprechenden Komponente ist $4m^2$, verschwindet also, wenn m gleich Null ist.

d) Summenregel. Um zu prüfen, ob unsere Gleichungen der Ornstein-Burgerschen Summenregel Genüge leisten, werden wir die Fälle $\Delta j = +1$, $\Delta j = 0$ und $\Delta j = -1$ gesondert zu untersuchen haben.

Im Falle $\Delta j = +1$ sind aus jedem magnetischen Anfangsniveau m_0 drei Übergänge $\Delta m = -1$, $\Delta m = 0$ und $\Delta m = +1$ möglich. Die

Summe s der Sprungzahlen, die diesen Übergängen entsprechen, berechnet sich nach Gleichung (15) zu

$$\Delta j = +1 \quad s = 2 \cdot \bar{\bar{i}}_-(m_0) + \bar{\bar{i}}_0(m_0) + 2 \cdot \bar{\bar{i}}_+(m_0) = 8j^2 + 20j + \tfrac{46}{3}$$

und ist also von m_0 unabhängig, wie es die Summenregel fordert.

Im Falle $\Delta j = 0$ sind die drei Übergänge $\Delta m = -1$, $\Delta m = 0$ und $\Delta m = +1$ aus jedem Anfangsniveau m_0 möglich, ausgenommen die beiden „äußeren" Niveaus $m_0 = j$ und $m_0 = -j_0$. Denn aus dem ersteren ist der Übergang $\Delta m = +1$ und aus dem letzteren der Übergang $\Delta m = -1$ unmöglich, da es überhaupt keine magnetischen Quantenzahlen gibt, die größer als j oder kleiner als $-j$ wären. Dieser Umstand kann aber bei der Berechnung der Sprungzahlensummen unberücksichtigt bleiben, weil nach den Gleichungen (15) die Intensität der gedachten Komponenten $\Delta j = 0$, $m = j$, $\Delta m = +1$ und $\Delta j = 0$, $m = -j$, $\Delta m = -1$ identisch verschwindet. Die Sprungzahlensummen s berechnen sich also für jedes beliebige Anfangsniveau m_0 einfach zu

$$\Delta j = 0 \quad s = 2 \cdot \bar{\bar{i}}_-(m_0) + \bar{\bar{i}}_0(m_0) + 2 \cdot \bar{\bar{i}}_+(m_0) = 4j(j+1);$$

die Summenregel bewährt sich also auch in diesem Falle. Anders aber gestalten sich die Verhältnisse im Falle $\Delta j = -1$. Aus den Anfangsniveaus $m = j$ bzw. $m = -j$ ist hier nur ein Sprung $\Delta m = -1$ bzw. $\Delta m = +1$ möglich; aus den Anfangsniveaus $m = j-1$ und $m = -(j-1)$ sind unter Hinzunahme des Sprunges $\Delta m = 0$ im ganzen zwei Sprünge, aus allen anderen endlich alle drei Sprünge $\Delta m = \pm 1$ und $\Delta m = 0$ möglich. Für alle „inneren" Niveaus $|m| < j-1$ sind zwar die Sprungzahlensummen einander gleich:

$$\Delta j = -1, \; |m_0| < j-1$$

$$s = 2 \cdot \bar{\bar{i}}_-(m_0) + \bar{\bar{i}}_0(m_0) + 2 \cdot \bar{\bar{i}}_+(m_0) = 8j^2 - 4j + \tfrac{10}{3},$$

für die „äußeren" Niveaus haben sie aber einen kleineren Wert:

$$\Delta j = -1, \; m_0 = \pm(j-1)$$

$s = 8j^2 - 4j + \frac{6}{3}$, wenn $j > 1$ und $s = 8j - \frac{10}{3} = \frac{14}{3}$, wenn $j = 1$,

$$\Delta j = -1, \; m_0 = \pm j \qquad s = 8j^2 - 4j + \tfrac{4}{3}.$$

Die Summenregel hat also in diesem Falle nur eine beschränkte Gültigkeit und gilt streng nur für die „inneren" Niveaus. Die Abweichungen von dieser Regel sind aber zu gering, um eine Nachprüfung an dem gegenwärtig vorhandenen Beobachtungsmaterial zu gestatten.

In den denkbar günstigsten Fällen (j minimal) besitzen nämlich die für aufeinanderfolgende Anfangsniveaus berechneten Sprungzahlensummen folgende Werte:

$$\Delta j = -1 \begin{cases} j = 1 & s = 8, 7, 8, \\ j = \frac{3}{2} & s = 20, 21, 21, 20, \\ j = 2 & s = 38, 39, 41, 39, 38. \end{cases}$$

Nach einer früheren Bemerkung (S. 66) hat man in den Gleichungen (15) unter j und m die Anfangswerte dieser Quantenzahlen zu verstehen. Um nun die Sprungzahlensummen für die Endniveaus zu bestimmen, genügt es, die Tatsache zu berücksichtigen, daß die relativen Intensitäten der Zeemankomponenten zweier Linien $j_0 \to j_0 + \Delta j$ und $j_0 + \Delta j \to j_0$ identisch sind [vgl. Abschnitt a) dieses Paragraphen]. Somit können wir die Ergebnisse dieses Abschnittes folgendermaßen zusammenfassen.

Die Summenregel gilt streng für die Anfangsniveaus im Falle $\Delta j = +1$ und $\Delta j = 0$ und für die Endniveaus im Falle $\Delta j = 0$ und $\Delta j = -1$; für die Anfangsniveaus im Falle $\Delta j = -1$ und für die Endniveaus im Falle $\Delta j = +1$ ist aber ihre Gültigkeit auf die „inneren" Niveaus beschränkt, für die „äußeren" Niveaus dagegen gilt sie in diesen Fällen nur angenähert (die entsprechenden Summen sind etwas kleiner). Man hat dabei zu beachten, daß bei der Ausstrahlung diese „äußeren" Niveaus nicht völlig ausgenutzt werden, d. h. daß aus bzw. nach ihnen nicht alle drei Sprünge $\Delta m = \pm 1$ und $\Delta m = 0$ möglich sind. Diese Fassung der Summenregel scheint wohl nicht minder plausibel zu sein, als die ursprünglich von Ornstein und Burger angegebene.

e) Polarisationsregel. Wir bezeichnen mit π die gesamte Intensität (im Quereffekt) aller parallel dem Magnetfelde schwingenden Komponenten, mit σ_- die der rechts zirkular $|\Delta m = -1|$ und mit σ_+ die der links zirkular $|\Delta m = +1|$ polarisierten Komponenten. Wegen der Symmetrie des Zerlegungsbildes ist

$$\sigma_- = \sigma_+ = \frac{\sigma}{2}, \tag{16}$$

wo σ die gesamte Intensität (im Quereffekt) des senkrecht polarisierten Anteiles der Ausstrahlung bedeutet. Den Polarisationsgrad der Gesamtausstrahlung bezeichnen wir mit γ:

$$\gamma = \frac{\sigma - \pi}{\sigma + \pi}. \tag{17}$$

Bei der Berechnung von γ werden wir zwei Fälle zu unterscheiden haben, je nachdem die innere Quantenzahl sich bei dem Quantensprung ändert oder nicht.

Für den Fall $\Delta j = 0$ ergeben die Gleichungen (15):

$$\Delta j = 0$$

$$\pi = \sum_{m=-j}^{m=+j} \overline{\overline{i}}_0(m) = 4 \sum_{m=-j}^{m=+j} m^2 = \tfrac{4}{3} j(j+1)(2j+1)\ ^1).$$

und

$$\Delta j = 0$$

$$\sigma_+ = \sum_{m=-j}^{m=+j} \overline{\overline{i}}_+(m) = (2j+1)j(j+1) - \sum_{m=+j}^{m=-j} (m^2 + m)$$

$$= \tfrac{2}{3} j(j+1)(2j+1).$$

Bei der Berechnung von σ_+ konnten wir den Umstand, daß der Übergang $\Delta m = +1$ aus dem Niveau $m = +j$ unmöglich ist, außer acht lassen, weil, wie bereits bemerkt, die Intensität $\overline{\overline{i}}$ dieses Überganges identisch gleich Null ist.

Somit ergibt sich

$$\Delta j = 0 \qquad 2\sigma_+ = \sigma = \pi, \quad \text{also} \quad \gamma = 0 \tag{18}$$

in Übereinstimmung mit der Polarisationsregel von Ornstein und Burger.

Anders gestalten sich aber die Verhältnisse in den Fällen $\Delta j = +1$ und $\Delta j = -1$. Da die Zerlegungsbilder der Linien $j_0 \to j_0 + \Delta j$ und $j_0 + \Delta j \to j_0$ identisch sind, so genügt es, nur einen von diesen Fällen zu betrachten, z. B. den Fall $\Delta j = +1$. Aus jedem magnetischen Anfangsniveau sind in diesem Falle alle drei Übergänge $\Delta m = \pm 1$ und $\Delta m = 0$ möglich. Die Gleichungen (15) ergeben:

$$\Delta j = +1$$

$$\pi = \sum_{m=-j}^{m=+j} 4\{j(j+2) - m^2 + \tfrac{7}{6}\} = \tfrac{2}{3}(2j+1)(4j^2 + 10j + 7)$$

---

[1]) Wie leicht nachzurechnen ist, gilt die Gleichung

$$\sum_{m=-j}^{m=+j} m^2 = \tfrac{1}{3} j(j+1)(2j+1)$$

nicht nur für ganzzahlige, sondern auch für halbzahlige Werte von j und m.

und

$$\Delta j = +1$$

$$\sigma_+ = \sum_{m=-j}^{m=+j} \{(j+m)(j+m+3) + \tfrac{8}{3}\}$$

$$= \tfrac{1}{3}(2j+1)(4j^2+10j+8).$$

Es ist also $2\sigma_+ = \sigma > \pi$, die senkrechte Polarisation überwiegt und der Polarisationsgrad der Gesamtstrahlung beträgt

$$\Delta j = +1 \qquad \gamma = \frac{\sigma - \pi}{\sigma + \pi} = \frac{1}{8j^2 + 20j + 15}. \qquad (19)$$

Der Maximalwert des Polarisationsgrades beträgt also $\frac{1}{15}$ (für $j = 0$), mit wachsendem j nimmt er schnell ab, um in dem Grenzfalle $j = \infty$ Null zu werden.

Wir haben es also mit einer Abweichung von der Ornstein-Burgerschen Polarisationsregel zu tun, was aber nicht als ein Nachteil, sondern eher als ein entscheidender Vorzug unserer Grundgleichungen (15) anzusehen ist. Denn in § 2 haben wir schon betont, daß alle empirischen Angaben auf das Überwiegen gerade des senkrecht polarisierten Anteiles der Gesamtstrahlung der Spektrallinien im Magnetfelde hinweisen.

Eine quantitative Prüfung der Gleichungen (18) und (19) an Hand des vorliegenden, übrigens sehr dürftigen Beobachtungsmaterials ist leider undurchführbar. Die Messungen des Polarisationsgrades beziehen sich meistenteils auf stärkere Magnetfelder, während die Gültigkeit unserer Gleichungen auf hinreichend schwache Felder beschränkt ist und die Feldstärke erfahrungsgemäß beträchtlich auf den Polarisationsgrad einwirkt. Nur in zwei Fällen liegen Messungen über zusammengehörige in das Serienschema vollständig eingeordnete Linien vor (Na 5890 und 5896 und Cu 5153 und 5217—5292). Beidemal zeigt sich, daß diejenige Linie des Linienpaares, für welche unsere Gleichungen den größeren Wert des Polarisationsgrades γ ergeben, auch wirklich in größerem Maße als die andere polarisiert ist[1]).

Fassen wir jetzt die Resultate der Diskussion unserer Grundgleichungen zusammen. Unter Vermeidung jeder Zusatzannahme oder ad hoc aufgestellten Hypothese haben wir auf Grund des verschärften Korrespondenzprinzips die relativen Intensitäten der Zeemankomponente

[1]) W. Wiecherns Göttinger Dissertation 1913, die ein größeres Beobachtungsmaterial enthalten soll, war mir unzulänglich geblieben.

berechnet. Es zeigte sich dabei, daß die Symmetrieregel, die Vertauschbarkeit der Anfangs- und Endwerte der inneren Quantenzahl und das Landésche Zusatzverbot in unseren Gleichungen enthalten sind. Auch die Summenregel hat sich im allgemeinen bewährt mit der plausibel erscheinenden Ausnahme der vier „äußeren" magnetischen Anfangs- (bzw. End-) Niveaus beim Sprunge $\Delta j = -1$ (bzw. $\Delta j = +1$), für die sie nur eine angenäherte Gültigkeit beibehält. Die Polarisationsregel endlich wird nur bei dem Übergange $\Delta j = 0$ bestätigt, bei den Übergängen $\Delta j = \pm 1$ soll dagegen die Gesamtstrahlung, wie es auch der Erfahrung entspricht, teilweise senkrecht polarisiert erscheinen.

§ 5. Vergleich mit der Erfahrung. Daß die qualitativen Folgerungen aus dem Korrespondenzprinzip mit dem tatsächlichen Intensitätsverlauf der magnetischen Zerlegungsbilder übereinstimmen. ist schon seit längerer Zeit bekannt. Wir gehen deshalb sogleich zum quantitativen Vergleich der von uns berechneten Intensitäten mit den beobachteten über.

In der Tabelle 2 sind die nach unseren Gleichungen berechneten relativen Intensitäten einiger Spektrallinien in der üblichen schematischen Weise dargestellt. Die einzelnen Zerlegungsbilder sind durch die Werte der inneren Quantenzahlen der kombinierenden Spektralterme gekennzeichnet. In der oberen und in der linken Berandung der Schemata sind die magnetischen Quantenzahlen m der kombinierenden Niveaus, in der unteren und in der rechten die entsprechenden Sprungzahlensummen s angegeben. Die Intensitäten der π-Komponenten sind eingeklammert. Auch der Polarisationsgrad γ der Gesamtstrahlung ist jedesmal angegeben.

In der Tabelle 3 sind die von uns berechneten Intensitäten mit den beobachteten (nach Schätzungen von E. Back, zitiert nach Sommerfeld und Heisenberg, l. c.) verglichen. Auch die nach Ornstein-Burgerschen Regeln berechneten Intensitäten sind jedesmal angegeben, wenn nur diese Regeln zu der Berechnung ausreichen. Wenn $\Delta j = 0$ ist. so führen die Ornstein-Burgerschen Regeln zu dem gleichen Ergebnis wie unsere Gleichungen (15).

Die berechneten Intensitäten sind in der üblichen Weise normiert, also die Intensität der stärksten Komponente ist gleich 10 gesetzt. Da die tatsächliche Reihenfolge der Komponenten in dem Zerlegungsbilde von dem Aufspaltungsfaktor g und demnach von den Quantenzahlen k und r abhängt, so sind die einzelnen Komponenten nach den aufsteigenden Anfangswerten der magnetischen Quantenzahl eingeordnet. Von jedem Paar der symmetrisch liegenden Komponenten ist jedesmal nur eine Kom-

Tabelle 2.

Gerade Multiplizität.

1. $j \rightleftarrows j' = \frac{1}{2} \rightleftarrows \frac{1}{2}$; $\gamma = 0$.

m	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	
$-\frac{1}{2}$	(1)	1	3
$+\frac{1}{2}$	1	(1)	3
	3	3	s

2. $j \rightleftarrows j' = \frac{1}{2} \rightleftarrows \frac{3}{2}$; $\gamma = \frac{1}{27}$.

m	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	
$-\frac{1}{2}$	10	(13)	4	—	41
$+\frac{1}{2}$	—	4	(13)	10	41
	20	21	21	20	s

3. $j \rightleftarrows j' = \frac{3}{2} \rightleftarrows \frac{3}{2}$; $\gamma = 0$.

m	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	
$-\frac{3}{2}$	(9)	3	—	—	15
$-\frac{1}{2}$	3	(1)	4	—	15
$+\frac{1}{2}$	—	4	(1)	3	15
$+\frac{3}{2}$	—	—	3	(9)	15
	15	15	15	15	s

4. $j \rightleftarrows j' = \frac{3}{2} \rightleftarrows \frac{5}{2}$; $\gamma = \frac{1}{63}$.

m	$-\frac{5}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{3}{2}$	$+\frac{5}{2}$	
$-\frac{3}{2}$	31	(25)	4	—	—	—	
$-\frac{1}{2}$	—	19	(37)	10	—	—	95
$+\frac{1}{2}$	—	—	10	(37)	19	—	95
$+\frac{3}{2}$	—	—	—	4	(25)	31	95
	62	63	65	65	63	62	s

Ungerade Multiplizität.

1. $j \rightleftarrows j' = 0 \rightleftarrows 1$; $\gamma = \frac{1}{15}$.

m	-1	0	$+1$	
0	4	(7)	4	23
	8	7	8	s

2. $j \rightleftarrows j' = 1 \rightleftarrows 1$; $\gamma = 0$.

m	-1	0	$+1$	
-1	(2)	1	—	4
0	1	(0)	1	4
$+1$	—	1	(2)	4
	4	4	4	s

3. $j \rightleftarrows j' = 1 \rightleftarrows 2$; $\gamma = \frac{1}{43}$.

m	-2	-1	0	$+1$	$+2$	
-1	19	(19)	4	—	—	65
0	—	10	(25)	10	—	65
$+1$	—	—	4	(19)	19	65
	38	39	41	39	38	s

4. $j \rightleftarrows j' = 2 \rightleftarrows 2$; $\gamma = 0$.

m	-2	-1	0	$+1$	$+2$	
-2	(8)	2	—	—	—	12
-1	2	(2)	3	—	—	12
0	—	3	(0)	3	—	12
$+1$	—	—	3	(2)	2	12
$+2$	—	—	—	2	(8)	12
	12	12	12	12	12	s

Tabelle 3.

Dublettlinien.

$j \rightleftarrows j' = \frac{1}{2} \rightleftarrows \frac{1}{2}$.

Beob.	$(s p_1)$	10	(9)	
Ber.	Gl. (15)	10	(10)	
	Orn.-Burg.	10	(10)	

$j \rightleftarrows j' = \frac{1}{2} \rightleftarrows \frac{3}{2}$.

Beob.	$(s p_2)$	10	6	(10)
	$(p_1 d_2)$	10	6	(9)
Ber.	Gl. (15)	10	4	(13)
	Orn.-Burg.	10	3,3	(13,3)

$j \rightleftarrows j' = \frac{3}{2} \rightleftarrows \frac{3}{2}$.

Beob.	$(p_2 d_2)$	4	(10)	5	4	(1)
Ber.	Gl. (15)	3,3	(10)	4,4	3,3	(1,1)
	Orn.-Burg.	3,3	(10)	4,4	3,3	(1,1)

$j \rightleftarrows j' = \frac{3}{2} \rightleftarrows \frac{5}{2}$.

Beob.	$(p_2 d_3)$	10	8	(10)	6	(10)	1
Ber. nach	Gl. (15)	10	6,1	(8,1)	3,2	(11,9)	1,3

Triplettlinien.

$j \rightleftarrows j' = 0 \rightleftarrows 1$.

Beob.	$(s p_0)$	5	$(\overline{10})$
	$(p_0 d_1)$	8	$(\overline{10})$
	Mittel	6,5	$(\overline{10})$
Ber.	Gl. (15)	5,7	$(\overline{10})$
	Orn.-Burg.	5	$(\overline{10})$

$j \rightleftarrows j' = 1 \rightleftarrows 1$.

Beob.	$(s p_1)$	6	(10)	6
	$(p_1 d_1)$	6	(10)	6
Ber.	Gl. (15)	5	(10)	5
	Orn.-Burg.	5	(10)	5

$j \rightleftarrows j' = 1 \rightleftarrows 2$.

Beob.	$(s p_2)$	10	8	(8)	2	$(\overline{10})$
	$(p_1 d_2)$	10	5	(8)	1	$(\overline{10})$
	$(p_2 d_1)$	10	4	(6)	1	$(\overline{6})$
	Mittel	10	5,7	(7,3)	1,3	$(\overline{8,7})$
Ber.	Gl. (15)	10	5,6	(10)	2,1	$(\overline{13,4})$
	Orn.-Burg.	10	5	(10)	1,7	(13,3)

$j \rightleftarrows j' = 2 \rightleftarrows 2$.

Beob.	$(p_2 d_2)$	8	(10)	8	(4)	2	8
Ber.	Gl. (15)	2,5	(10)	3,8	(2,5)	2,5	3,8
	Orn.-Burg. [1])	2,5	(10)	3,8	(2,5)	2,5	3,8

$j \rightleftarrows j' = 2 \rightleftarrows 3$.

Beob.	$(p_2 d_3)$	9	8	(10)	6	(10)	1	4	$(\overline{10})$
Ber. nach	Gl. (15)	9,4	6,3	(6,3)	3,9	(10)	0,8	2	$(\overline{11,2})$

[1]) In diesem Falle kann die Berechnung der Intensitäten nach den Ornstein-Burgerschen Regeln nur unter Hinzunahme des Landéschen Zusatzverbotes durchgeführt werden.

ponente angegeben. Die unverschobenen Komponenten sind überstrichen. Die Indexbezeichnung der Spektralterme ist nach Sommerfelds Vorschrift gewählt.

Beachtet man, daß die beobachteten Intensitäten nach Schätzungen (nicht nach Messungen) von E. Back wiedergegeben sind, daß einzelne Komponenten von ihren Nachbarkomponenten zum Teil überlagert werden, daß das Schwärzungsgesetz unbekannt ist, daß schon eine geringe Abweichung der Beobachtungsrichtung von strenger Transversalität eine wesentliche Abänderung der Intensitätsverhältnisse der π- und σ-Komponente verursacht, daß endlich unsere Gleichungen nur im Falle hinreichend schwacher Felder strenge Gültigkeit beanspruchen, so wird man wohl die Übereinstimmung der berechneten Intensitäten mit den beobachteten als befriedigend bezeichnen können [mit Ausnahme der Linie $(p_3 d_3)$, wo die Abweichungen entschieden zu groß sind].

Es scheint uns jedoch, daß bei der Beurteilung unserer Gleichungen das Hauptgewicht nicht auf den unmittelbaren Vergleich mit den empirisch geschätzten Intensitäten, sondern auf die im vorigen Paragraphen besprochenen allgemeinen Folgerungen zu legen ist. Denn die Summenregel z. B. scheint, obwohl sie bisweilen mit einiger Strenge nur an den magnetisch unzerlegten Multiplettlinien geprüft war, in weit höherem Maße als die Beobachtungsdaten der Tabelle 3 gesichert zu sein. Nur in einer Hinsicht ist diese Tabelle für uns wichtig: sie zeigt nämlich, daß die nach unseren Gleichungen (15) berechneten Intensitäten mit den bisweilen beobachteten mindestens ebensogut übereinstimmen, wie die nach den Ornstein-Burgerschen Regeln berechneten.

Es sei noch bemerkt, daß P. Zeeman neuerdings eine Photometerkurve des magnetischen Zerlegungsbildes der stärksten Linie $\lambda = 4254$ des Grundtripletts von Cr im Septettsystem $(s_3 p_4)$ dargestellt hat. Die nach der Gleichung (15) berechneten Intensitäten der Einzelkomponenten dieser Linie [1]) stimmen mit dem Intensitätsverlauf der Photometerkurve in befriedigender Weise überein.

Zusammenfassung.

1. Es wird versucht, dem Kramers-Bornschen Grundgedanken folgend, das Korrespondenzprinzip quantitativ zu verschärfen, indem die wahren (quantentheoretischen) Größen den zwischen Anfangs- und End-

[1]) Sämtliche von ihnen sind um eine Einheit größer, als die von Hönl (l. c.) auf Grund halb empirischer, halb korrespondenzmäßiger Betrachtungen berechneten. Die Zeemansche Kurve ist in der Abhandlung von Hönl wiedergegeben.

zustand im J_k-Raum geradlinig gemittelten korrespondierenden (klassisch berechneten) Größen gleichgesetzt werden [auch wenn die letzteren in der Form einer Differentialquotientensumme (7) nicht darstellbar sind]. — Die Bohrsche Frequenzbedingung läßt sich als eine Folgerung des verschärften Korrespondenzprinzips deuten.

2. Auf Grund des verschärften Korrespondenzprinzips werden unter Vermeidung jeder Zusatzannahme oder ad hoc aufgestellten Hypothese die relativen Intensitäten der Zeemankomponente quantitativ berechnet (es werden zwar nur die relativen, nicht aber die absoluten Intensitäten der korrespondenzmäßigen Mittelung unterworfen). Bei der Berechnung wird auch die von W. Heisenberg bei der Erforschung des Problems des anomalen Zeemaneffektes angegebene Abänderung der Quantenregeln (quantenmechanische Mittelung) berücksichtigt. Die empirisch gesicherten Gesetzmäßigkeiten, insbesondere die von Ornstein, Burger und Dorgelo aufgestellte Summenregel (unter einer plausibel erscheinenden Einschränkung) ergeben sich dabei als einfache Folgerungen aus dem verschärften Korrespondenzprinzip. Im Gegensatz aber zu den Ornstein-Burgerschen Regeln und in völliger Übereinstimmung mit der Erfahrung ergibt die Rechnung eine teilweise Polarisation der Gesamtstrahlung der Spektrallinien im Magnetfeld.

Die Unterschiede der von uns berechneten relativen Intensitäten der einzelnen Zeemankomponenten gegenüber den nach den Ornstein-Burgerschen Vorschriften berechneten sind zu gering, um eine Nachprüfung an dem vorhandenen Beobachtungsmaterial zu gestatten.

Die gewonnenen Gleichungen erlauben für jede beliebige Spektrallinie die relativen Intensitäten ihrer Zeemankomponenten zu bestimmen.

April/Mai 1925.

Berichtigung

zu der Arbeit F. Weigert und G. Käppler, Über polarisiertes Fluoreszenzlicht in Farbstofflösungen (diese ZS. **33**, 801—802; 1925).

S. 801, Anm. 4: „das erste Mal meine Versuche ...“ statt „das meine ersten Versuche ... “.

S. 802, erste Zeile: Das Zeichen „[1])“ hinter „Lewschin“ ist zu streichen. Die dazu gehörige Anmerkung [1]) gehört zu „... Material [2])“ auf der letzten Zeile von S. 801.

Über „metastationäre" Atom- und Molekülzustände.

Von **Adolf Smekal** in Wien, zurzeit in Tires-Tiers.

(Eingegangen am 13. August 1925.)

Die Arbeit bezweckt eine prinzipielle Erweiterung der Quantentheorie im Sinne einer modifizierten „II. Planckschen Quantentheorie" durch Einführung „metastationärer" Atom- und Molekülzustände von äußerst geringen mittleren Lebensdauern. Die Annahme der Existenzmöglichkeit solcher, durch Quantenbedingungen nicht oder nur teilweise eingeschränkter Bewegungszustände, welche den „stationären" Quantenzuständen im übrigen bis auf die Größenordnung ihrer a priori-Häufigkeiten völlig gleichwertig sind, tritt für „metastationäre" Zustände an Stelle des ersten Postulates der Bohrschen Theorie; es wird gezeigt, daß die übrigen Postulate für sie unverändert beibehalten werden können, bis auf die Nichtanwendbarkeit des Ehrenfestschen Adiabatenprinzips, welche ihre Verschiedenheit von „unscharfen stationären" Zuständen kennzeichnet und die Unmöglichkeit adiabatisch invarianter statistischer Gewichte für sie zur Folge hat. Den neueingeführten Zuständen untereinander wie in Verbindung mit „stationären" Zuständen entsprechen sowohl strahlungsbedingte als auch strahlungslose Übergangsprozesse. Eine grundlegende Rolle wird ihnen bei der elementaren Zerstreuung der Strahlung und damit auch für das Zustandekommen der Dispersion zugeschrieben; weitere experimentelle Prüfungsmöglichkeiten ihrer Wirksamkeit werden angegeben.

Bekanntlich gehört die Fähigkeit, Energie und Impuls in voneinander unabhängigen, beliebig stetig veränderlichen Beträgen durch Strahlungsprozesse oder Stoßvorgänge aufnehmen bzw. abgeben zu können, zu den grundlegendsten Eigenschaften klassisch-physikalischer Atom- und Molekülvorstellungen. Die bisherige Form der Bohrschen Quantentheorie hingegen erklärt derartige Vorkommnisse für prinzipiell unmöglich. In der Tat: vereinigt man die nun schon längst auch direkt experimentell festgestellte Existenz „stationärer" Quantenzustände bei molekularen Gebilden mit der Einsteinschen Folgerung des Auftretens universeller Energie- und Impulsbeträge $h\nu$ bzw. $h\nu/c$ bei jedweder Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung, so gelangt man zu der Erkenntnis, daß bei elementaren strahlungsbedingten „Übergängen" zwischen zwei „stationären" Quantenzuständen eine einzige, eindeutig bestimmte Frequenz ν auftreten muß, welcher eindeutig festgelegte „Quanten" $h\nu$ bzw. $h\nu/c$ entsprechen[1]). Eine gleichwertige Abhängigkeit der umgesetzten Energie- und Impulsbeträge voneinander resultiert bei strahlungslos verlaufenden, molekularen Zusammenstößen, wenn man die

[1]) Bei Abtrennung des Dopplereffektes oder Vernachlässigung des Einsteinschen Strahlungsrückstoßes läuft dies bekanntlich direkt auf die Aussage der Bohrschen Frequenzbedingung hinaus.

Quantenstufen der inneren Molekularbewegung berücksichtigt[1]); sie ist namentlich dann besonders instruktiv, wenn man den Spezialfall strahlungsloser Vereinigung von molekularen Gebilden ins Auge faßt, sowie die zu dieser inverse Selbstzerlegung molekularer Gebilde durch strahlungslose Quantenübergänge[2]). Dieser Spezialfall liefert nämlich eine unmittelbare Parallele zu den strahlungsbedingten Quantenübergängen; in beiden Fällen handelt es sich um „Vereinigungs-" bzw. „Zerlegungs"-Vorgänge (Atomsystem und „Lichtquant"; mehrere Atomsysteme untereinander), welche nach der bisherigen Quantentheorie nur dann möglich sind, wenn die daran teilnehmenden Systeme vorher bzw. nachher gewissen Energie- und Impulsverknüpfungen genügen.

Während sich die bisher betrachteten Strahlungsvorgänge durch das Bohrsche Korrespondenzprinzip zu einem Teile der nach der klassischen Theorie zu erwartenden elementaren Strahlungsvorgänge, nämlich zu „echter" Absorption und Emission in Beziehung setzen lassen, gilt dies nicht ohne weiteres für den übrigbleibenden Teil der elementaren klassischen Strahlungsprozesse, für die Zerstreuung der Strahlung. Dieser Mangel kann sogar deshalb als besonders schwerwiegend angesehen werden, weil „echte" Absorption und Emission in der klassischen Theorie für den Spezialfall der Resonanz zwischen einfallender Licht-„Welle" und strahlungsfähigem Gebilde als Grenzfälle der Zerstreuung dargestellt werden können. Außerhalb der Resonanzbereiche, deren endliche Breite für das Folgende zunächst außer Betracht bleiben kann, würde die bisherige Quantentheorie aber die Unmöglichkeit einer Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung zu folgern haben — die von solcher Strahlung nach Einstein geliefert zu denkenden Energie- und Impulsquantenbeträge wären mit den obenerwähnten Bedingungen unverträglich. Da die Einsteinsche $h\nu$- bzw. $h\nu/c$-Vorschrift auf theoretischem wie experimentellem Gebiete so gesichert dasteht, daß an ihrer Unausweichlichkeit nicht gezweifelt werden kann, hat auch die zunächst provisorisch und nur für prinzipiell freie Elektronen entwickelte Quantentheorie der Zerstreuung von A. H. Compton und Debye ihr Rechnung tragen müssen, freilich um den Preis der Einführung eines bisher unbekannten Typus

[1]) Bei Abtrennung des Einflusses der Relativbewegung der Stoßteilnehmer gelangt man zu einer der Bohrschen Frequenzbedingung gleichwertigen Festlegung des möglichen Umsatzes an innerer Molekularenergie.

[2]) Die erstere ist jüngst namentlich von M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925, diskutiert worden, bezüglich der letzteren vgl. man A. Smekal, ebenda **10**, 275, 1922; **25**, 265, 1924, sowie S. Rosseland, ebenda **14**, 173, 1923.

von Elementarvorgängen, welcher die zeitlose, impulsenergetische Wechselwirkung isolierter Elektronen mit zwei monochromatischen Strahlungen von prinzipiell verschiedener Farbe postuliert. Trotz der Möglichkeit, gewisse Aussagen dieser Theorie klassisch korrespondenzmäßig zu beleuchten, kann von einer befriedigenden Lösung des Streuungsproblems durch sie gegenüber der klassischen Theorie kaum gesprochen werden, da der vorerwähnte Resonanzfall mit seiner Beziehung zu den „echten" Absorptions- und Emissionsvorgängen an prinzipiell freien Elektronen überhaupt nicht in Betracht kommen kann[1]). Diese Möglichkeit ist quantentheoretisch erst für Gebilde vorhanden, welche aus mehr als einer Elementarladung bestehen und „stationärer" Quantenzustände fähig sind — ein Umstand, der nebst relativtheoretischen Erwägungen sehr dafür spricht, den Streuvorgang an freien Elektronen in der Quantentheorie mehr als Grenzfall denn als typischen quantentheoretischen Elementarvorgang auffassen zu sollen, wogegen seine Betrachtung in der klassischen Theorie weitaus ökonomischer und sinnvoller erscheint[2]).

Wie die von mir vorgenommene Erweiterung der Compton-Debyeschen Theorie auf beliebige Atome- und Moleküle[3]) erkennen läßt, kann hier

---

[1]) Hierbei wird stillschweigend davon abgesehen, dem isolierten Elektron durch Hypothesen irgendwelcher Art eine oder mehrere Eigenfrequenzen zuzuordnen, wie dies z. B. bei L. de Broglie, Thèse, Paris 1924; C. R. **180**, 498, 1925, oder jüngst bei G. Mie, ZS. f. Phys. **33**, 33, 1925, vorgenommen wird.

[2]) Man beachte hierzu etwa den prinzipiellen Unterschied, welcher zwischen der klassischen und der Quantentheorie hinsichtlich der verschiedenen denkbaren (nicht: realisierbaren!) Bezugssysteme für die Beurteilung von Elementarvorgängen besteht. In der klassischen Theorie sind alle denkbaren Bezugssysteme materiell realisierbar und einander gleichwertig, in der Quantentheorie grundsätzlich nur quantentheoretisch „erlaubte" Bezugssysteme; die Auszeichnung eines beliebigen „ruhenden" Beobachters, wie sie für die Behandlung prinzipiell freier Elektronen erforderlich ist, kann daher, wenn sie als quantentheoretisch zulässig betrachtet werden können soll, tatsächlich nur als ein Grenzfall angesehen werden. Hat man es hingegen mit einem aus mehreren (negativen und positiven) Elementarladungen bestehenden Gebilde zu tun, so wird durch dessen „stationäre" Quantenzustände eine unendliche Reihe von Bezugssystemen mitgegeben, deren quantentheoretische Legitimität bis auf den Einfluß vernachlässigter zwischenmolekularer Wechselwirkungen gesichert ist.

[3]) A. Smekal, Naturwissensch. **11**, 873, 1923; vgl. auch den Schlußabsatz bei W. Pauli, ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923; sowie die Behandlung des Spezialfalles der Abtrennung von Compton-Elektronen bei A. H. Compton, Phys. Rev. **24**, 168, 1924. — Eine halbklassische, korrespondenzmäßige Behandlung dieser Theorie haben H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925, durchgeführt und einige Ergänzungen angegeben. Der Grundgedanke dieser Korrespondenzbetrachtungen stimmt im wesentlichen überein mit dem von mir angegebenen, ZS. f. Phys. **32**, 241, 1925, Anm. 2 auf S. 241; er ist deswegen nur teilweise

der Grenzübergang zum Resonanzfall tatsächlich ausgeführt werden, was für die Möglichkeit einer quantentheoretischen Behandlung der Dispersion von entscheidender Bedeutung ist[1]). Die nähere Prüfung jenes Grenzüberganges gestattet bereits zu vermuten, was eine quantentheoretische Deutung der im dispergierenden Medium veränderten Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlung[2]) zur Notwendigkeit zu machen scheint: daß eine konsequente Zerlegung des fremdartigen Compton-Debyeschen Elementarvorganges in einen absorptionsähnlichen und einen emissionsähnlichen Elementarvorgang möglich ist unter Zwischenschaltung einer endlichen Zeitdauer von der Größenordnung einer reziproken Strahlungsfrequenz[3]), die einem Mittelwerte von Primär- und Streufrequenz entspricht[4]). Dadurch, daß im Resonanzfalle entweder der emissionsähnliche oder der absorptionsähnliche Elementarvorgang zugunsten des anderen unterbleibt bzw. verzögert wird, wobei letzterer dann einem mit „echter" Absorption oder Emission verbundenen Übergang zwischen „stationären" Quantenzuständen entspricht, ist die oben als wünschenswert bezeichnete korrespondenzmäßige Angleichung der Quantenvorgänge an die klassische Streuungstheorie nun in erheblich weitgehenderer[5]) Art erzielt, als zufolge der

---

befriedigend, weil er die Strahlung als „Welle" postulieren muß, anstatt für sie im quantentheoretischen Teile der Betrachtung ein rein quantentheoretisches Bild benutzen zu können.

[1]) Vgl. A. Smekal, l. c., ferner die darauf gegründete halbklassische Ableitung einer allgemeinen Dispersionsformel von H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924.

[2]) K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **23**, 341, 1924.

[3]) Vgl. meinen im Erscheinen begriffenen Enzyklopädieartikel (V 26) „Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie", Nr. 21, oder A. Smekal, ZS. f. Phys. **32**, 241, 1925.

[4]) Diese Ergänzung zu der früheren Formulierung ist deswegen unerläßlich, weil der Differenzbetrag zwischen Primär- und Streufrequenz bei der „anomalen" Zerstreuung von der Größenordnung der Spektralfrequenzen der streuenden Atomsysteme ist, also von der gleichen Größenordnung sein kann wie die Primär- und die Streufrequenz.

[5]) Wie man sieht, liegt der Fortschritt darin, daß das unbekannte quantentheoretische Analogon zur klassischen „Welle" nunmehr in gewissem Sinne eliminiert erscheint, während die von Kramers-Heisenberg und mir verfolgte Korrespondenzidee (s. Anm. 3, S. 83) mangels des ersteren auf die letztere nicht verzichten konnte. (Die Kramers-Heisenbergsche Behandlung schöpft die Berechtigung zur Benutzung der klassischen „Welle" allerdings aus der Bohr-Kramers-Slaterschen strahlungstheoretischen Auffassung der Quantenvorgänge, steht aber der gleichen Inkonsequenz gegenüber, sobald die Unhaltbarkeit jener strahlungstheoretischen Auffassung zugegeben wird.) Dieser Umstand zeigt besonders deutlich, warum es vielleicht aussichtslos sein könnte, von einer Analyse der Beeinflussung freier Elektronen durch klassische Wellenfelder eine prinzipiell weitergehende korrespondenzmäßige Klärung des Streuungsproblems zu erhoffen.

bisherigen Auffassung[1]). Da die der Strahlung nach der neuen Auffassung im Wege des absorptionsähnlichen Elementarganges entnommenen Energie- (und Impuls-) Beträge völlig willkürlich sind, kann sich das streuende Gebilde bis zu der durch den emissionsähnlichen Elementarvorgang bewirkten Aussendung der Streustrahlung in keinem „stationären" Zustande befinden, so daß die Einführung „metastationärer" Atom- und Molekülzustände unausweichlich wird.

Obwohl die Einführung von Zuständen, in welchen das Atomsystem beliebiger Energie- und Impulsbeträge fähig ist, der bisherigen Form der Quantentheorie widerspricht, läßt sie sich jener organisch anfügen, sobald man die Aussagen des Korrespondenzprinzips bis zu ihren letzten Konsequenzen verfolgt[2]). Wie Bohr in zunächst sehr unbestimmter Weise hervorgehoben hat, gelangt man auf Grund korrespondenzmäßiger Betrachtungen zu einer Gültigkeitsgrenze der (bisherigen) Quantenpostulate, wenn die mittlere Lebensdauer eines Quantenzustandes von der gleichen Größenordnung wird wie die Periode einer der Partialschwingungen des betreffenden Bewegungszustandes[3]), oder, was in manchen Fällen auf das gleiche hinauskommt, wie die reziproke Frequenz der bei Quantenübergängen zwischen benachbarten „stationären" Zuständen emittierten Spektralstrahlung. Diese Aussage geht ersichtlich von der alleinigen Existenz diskreter „stationärer" Quantenzustände aus. Man kann diese Beschränkung von vornherein aber auch fallen lassen und bloß die Voraussetzung zugrunde legen, daß man es mit einem Atomzustand zu tun hat, welcher im quantentheoretischen Sinne als strahlungsfähig angesehen werden darf. Dann findet man mittels der gleichen Überlegungen wiederum, daß mittlere Lebensdauer des Zustandes und Periodenlängen seiner Partialschwingungen voneinander nicht völlig unabhängig sein können: „große" Lebensdauern verlangen notwendig „kurze" Periodenlängen, „kleine" Lebensdauern können allen möglichen Periodenlängen zugeordnet sein. Die Empirie, Experiment wie Theorie (Statistik) lehren,

---

[1]) Aus ganz ähnlichen Gründen hatten W. Lenz und W. Pauli nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Herrn W. Pauli zum Zeitpunkt des Erscheinens meiner letzten Mitteilung die angegebene Zerlegung des Compton-Debyeschen Elementarvorganges bereits ebenfalls in Erwägung gezogen, die Anwendung der Einsteinschen Energie—Impuls-Folgerungen aber mit Rücksicht auf deren Undurchführbarkeit bei freien Elektronen zurückgestellt.

[2]) Vgl. die darüber gemachten Andeutungen in meiner vorigen Mitteilung, ZS. f. Phys. **32**, 241. 1925, Anm. 2 auf S. 243.

[3]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923, II. Kapitel, §§ 3—5; s. ferner die wichtige Zusammenstellung von Anwendungen dieses Gedankens bei P. Ehrenfest und R. C. Tolman, Phys. Rev. **24**, 287, 1924.

daß die Atom- und Molekülzustände „großer" Lebensdauer „stationäre" Quantenzustände sind; es folgt also, daß im quantentheoretischen Sinne strahlungsfähige Nichtquantenzustände oder „metastationäre" Zustände korrespondenzmäßig widerspruchsfrei sind, wenn ihre mittleren Lebensdauern entsprechend „gering" sind. Aus denjenigen Fällen, welche für die hierzu notwendige statistische Analyse geeignete Vorbedingungen aufweisen, kann deduziert werden, daß die mittlere Lebensdauer der „metastationären" Zustände mindestens tausendmal kleiner sein muß als jene der „stationären" Quantenzustände (10^{-8} sec), wenn die Annahme der ersteren innerhalb der gegenwärtigen Meßgenauigkeit vor Widersprüchen mit makroskopisch-thermischen Daten bewahrt bleiben soll. Diese Zahl wird befriedigenderweise durch die aus dem klassischen Streuvorgang bzw. aus der Dispersion zu folgernde mittlere Lebensdauer von 10^{-15} sec der bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht auftretenden „metastationären" Zustände noch ganz gewaltig unterboten.

Was die Eigenschaften der „metastationären" Zustände anbetrifft, so geht aus dem Vorangehenden bereits hervor, daß sie denjenigen der Bewegungszustände klassisch-elektrodynamisch strahlender Gebilde völlig unähnlich sein müssen, am meisten hingegen den durch Vernachlässigung der Ausstrahlung erhaltenen, von Quantenbedingungen jedoch uneingeschränkten „mechanischen" Bewegungszuständen entsprechen dürften, soweit sich solche im Gebiete der Atomlehre bisher bewährt haben. Durch diese Erwägungen geleitet, wird die Einführung des allgemeinen Postulates nahegelegt, daß sich die „metastationären" Zustände von den „stationären" Quantenzuständen überhaupt nur hinsichtlich ihrer teilweisen oder vollständigen Unabhängigkeit von besonderen Quantenbedingungen und damit auch bezüglich ihrer mittleren Lebensdauergrößenordnung voneinander unterscheiden sollen; dieses Postulat wird für die neueingeführten Zustände demnach an Stelle des ersten, die Existenz der „stationären" Zustände betreffenden Postulates der Bohrschen Theorie zu treten haben.

Die postulierte grundsätzliche Gleichwertigkeit „stationärer" und „metastationärer" Zustände läßt die oben bereits benutzte Anwendbarkeit des zweiten Bohrschen Postulates bzw. der allgemeineren Einsteinschen Impuls-Energie-Frequenzbedingungen auf „Übergänge" zwischen „stationären" und „metastationären" Zuständen sowie zwischen „metastationären" Zuständen untereinander als völlig konsequent erscheinen. In gleicher Weise kann man die Anwendbarkeit von Überlegungen erschließen, welche dem Gedankenkreis des Bohrschen Korrespondenz-

prinzips zugehören. So wird man etwa folgern, daß die „metastationären" Zustände bei Ausführung eines der beiden Grenzübergänge [1])

$$\lim h \to 0 \text{ (Planck)}, \quad \lim \nu \to 0 \text{ (Bohr)}$$

die beliebig dicht werdende Ausfüllung des Phasenraumes durch „stationäre" Quantenzustände „hoher" Quantenzahlen zu einer stetigen Ausfüllung ergänzen, wie sie den Annahmen der klassischen Theorien und der klassischen Statistik entspricht. Ebenso wird man die Wirksamkeit des Korrespondenzprinzips als „Auswahlprinzip" auch hinsichtlich aller jener Übergangsmöglichkeiten der Atomsysteme erwarten können, an welchen „metastationäre" Zustände beteiligt sind; eine Prüfungsmöglichkeit hierfür kann allenfalls in bezug auf die Polarisationseigenschaften des zerstreuten Lichtes in seiner Abhängigkeit von der Natur der etwa durch äußere Felder geeignet orientierten Streuungszentren gesucht werden.

In schroffem Gegensatz zu den „stationären" Zuständen befinden sich die „metastationären" Zustände jedoch hinsichtlich der Aussagen und Folgerungen des Ehrenfestschen Adiabatenprinzips: die außerordentlich geringfügige Lebensdauer der „metastationären" Zustände kann eine „unendlich langsame" und „umkehrbare" Beeinflussung durch Verschiebung äußerer Parameter nicht zulassen, da diese Zustände längst abgeklungen sind, bevor die Parameterverschiebungen merklich werden können. Dieser Umstand ist von der maßgebendsten Bedeutung für die Unterscheidung der „metastationären" Zustände von „unscharfen" „stationären" Zuständen, wie sie die natürliche Spektrallinienbreite zu bestimmen scheinen und in makroskopischen oder molekularen Wechselfeldern auftreten; während letztere ein parameterinvariantes oder adiabatisch invariantes a priori-„Gewicht" besitzen, kann dies für „metastationäre" Zustände nicht zutreffen. Es scheint daher unmöglich zu sein, eine Unschärfe der „stationären" Quantenzustände grundsätzlich über den ganzen Phasenraum zu erstrecken und mit einem integralen, adiabatisch-invarianten Gewicht auszustatten, wie dies Ehrenfest und Becker vorgeschlagen haben [2]). Da die normale Unschärfe der Spektrallinien nach Bohr von endlicher, korrespondenzmäßig begründeter Breite sein soll, erscheint ein derartig weitgespannter Ansatz ohnehin bis zu einem gewissen Grade überflüssig. Vom Standpunkt der „metastationären" Zustände aus wird es übrigens naheliegend sein, eine andere als die auf

[1]) Vgl. dazu etwa Nr. 14 meines obenerwähnten Enzyklopädieartikels.

[2]) P. Ehrenfest, Naturwissensch. **11**, 543, 1923, Ende von § 4; P. Ehrenfest und R. C. Tolman, Phys. Rev. **24**, 287, 1924; R. Becker, ZS. f. Phys. **27**, 173, 1924, Gleichungen (4a).

Inhomogenitäten der Strahlungsemission gestützte Begründung für die Spektrallinienbreite zu suchen, da die Dauer eines Quantenüberganges jetzt noch als wesentlich kürzer (wenn nicht überhaupt als zeitlos) anzusetzen sein wird als die mittlere Lebensdauer der „metastationären" Zustände; eine Berücksichtigung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen scheint in der Tat zu einer quantentheoretisch prinzipiell ununterschreitbaren Größenordnung für jene Wechselwirkungen zu führen, welche mit der Spektrallinienbreite in Verbindung gebracht werden kann. Wollte man die „metastationären" Zustände dennoch als äußerste Unschärfegrade „stationärer" Zustände auffassen, so würde man zu der mit Rücksicht auf die klassische Dispersionstheorie interessanten Folgerung gelangen, daß die Aufnahme nicht-spektraler Strahlung durch ein Quantengebilde dessen „stationären" Zustand für sehr kurze Zeiten beliebig weitgehend zu „deformieren" vermöchte, und daß aus jenem „deformierten" „stationären" Zustand direkte Übergänge in andere „nicht-deformierte" „stationäre" Zustände möglich sein müßten. Mit Rücksicht auf das notwendige Überschreiten einer Grenze für die adiabatische Invarianz der quantentheoretischen Festlegung und der Gewichte „stationärer" Zustände bei abnehmenden Lebensdauern wird es aber auch in diesem Falle unzulässig sein, hinreichend „stark deformierte" „stationäre" Quantenzustände mit adiabatisch invarianten a priori-Gewichten auszustatten.

Die vorstehende Diskussion der Bedeutungslosigkeit des Ehrenfestschen Adiabatenprinzips für „metastationäre" Zustände führt uns fast zwangsläufig zur Frage nach der statistischen Behandlung solcher Zustände. Natürlich ist von vornherein klar, daß die statistische Unterscheidung der „metastationären" Zustände von den „stationären", abgesehen von den quantentheoretisch nicht eingeschränkten Energiewerten der ersteren, durch Benutzung von Gewichtsgrößen erfolgen muß, trotzdem diese für die erstgenannten Zustände nicht adiabatisch invariant gewählt werden können. Die Befürchtung, daß man dadurch zu einer Verletzung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik gelangen könnte, erweist sich jedoch als unbegründet; die in Betracht kommenden Entropiebeträge können, um mich einer von Schottky geprägten Ausdrucksweise[1]) zu bedienen, als „technisch nicht auswertbar" erkannt werden und sind daher für die experimentelle Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes belanglos. — Die bereits mehrfach betonte grundsätzliche Gleichwertigkeit „metastationärer" und „stationärer" Zustände sowie die Anwendbarkeit der

[1]) W. Schottky, Ann. d. Phys. **68**, 481, 1922, S. 513—516.

Einsteinschen Impuls-Energie-Frequenzbedingungen auf alle möglichen, zwischen diesen Zuständen denkbaren Übergänge legen es nahe, die von Einstein für Übergänge zwischen „stationären" Zuständen eingeführten bzw. aus dem Wärmegleichgewicht zwischen Strahlung und Quantenatomen ermittelten Übergangswahrscheinlichkeiten nunmehr auch auf die Teilnahme von „metastationären" Zuständen an solchen Übergängen auszudehnen[1]). Daß diese Annahmen die Stationarität des Wärmegleichgewichtes zwischen Strahlung und Quantengebilden jetzt auch noch für Strahlung solcher Frequenzen sicherstellen, welche durch jene Quantengebilde zerstreut bzw. dispergiert werden, bedarf daraufhin keiner näheren rechnerischen Erhärtung. Ein größeres Interesse hingegen dürfen jene Beziehungen für sich beanspruchen, welche diese Übergangswahrscheinlichkeiten nach Einstein untereinander verknüpfen. Wenn E_s, $E_{s^*} = E_s + h\nu^*$ und g_s, g_{s^*} die Energie- und Gewichtswerte eines Atomsystems in seinen beiden „stationären" Quantenzuständen s, s^* bedeuten und

$$A^{s}_{s^*}(\nu^*),\ B^{s}_{s^*}(\nu^*),\ B^{s^*}_{s}(\nu^*) \tag{1a}$$

seine Einsteinschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für spontane Ausstrahlung, negative und positive Einstrahlung beim Übergange $s \rightleftarrows s^*$, so gilt nach Einstein

$$g_s \cdot B^{s^*}_{s}(\nu^*) = g_{s^*} \cdot B^{s}_{s^*}(\nu^*) \tag{2a}$$

und

$$\frac{A^{s}_{s^*}(\nu^*)}{B^{s}_{s^*}(\nu^*)} = \frac{8\pi\nu^{*3}}{c^3}. \tag{3a}$$

Nun seien $E_m = E_s + h\nu$, g_m der Energie- und Gewichtswert des Atomsystems in seinem „metastationären" Zustande m und

$$A^{s}_{m}(\nu),\ B^{s}_{m}(\nu),\ B^{m}_{s}(\nu) \tag{1b}$$

seine analog zu (1a) gebildeten Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für den Übergang $s \rightleftarrows m$; dann gilt analog zu (2a) und (3a) auch

$$g_s \cdot B^{m}_{s}(\nu) = g_m \cdot B^{s}_{m}(\nu) \tag{2b}$$

und

$$\frac{A^{s}_{m}(\nu)}{B^{s}_{m}(\nu)} = \frac{8\pi\nu^3}{c^3}. \tag{3b}$$

Um die Größenordnung der Koeffizienten (1a) und (1b) miteinander vergleichen zu können, wird man mit Berücksichtigung der Lebensdauer-Größenordnungen von s^* und m für sichtbares Licht

$$\varepsilon = \frac{A^{s}_{m}(\nu)}{A^{s}_{s^*}(\nu^*)} \sim \frac{10^8}{10^{15}} = 10^{-7} \tag{4}$$

[1]) Siehe meine vorige Mitteilung, ZS. f. Phys. **32**, 241, 1925.

ansetzen dürfen, was im allgemeinen einer oberen Grenze von ε entspricht[1]). Wenn E_{s^*} und E_m bzw. ν^* und ν nur wenig voneinander verschieden gewählt werden, sind die rechten Seiten von (3a) und (3b) von der gleichen Größenordnung, woraus nach (4) folgt, daß

$$B^{s}_{s^*}(\nu^*) \sim \varepsilon \,.\, B^{s}_{m}(\nu). \tag{5}$$

Befindet sich das Atomsystem in einem „metastationären" Zustand m, so ist die Wahrscheinlichkeit seiner Rückkehr in einen energieärmeren „stationären" Quantenzustand s demnach um einen Faktor von der Größenordnung 10^7 größer als jene des Überganges aus einem zu m benachbarten „stationären" Zustand s^* nach s. In Verbindung mit (2a) und (2b) folgt wegen gleicher Größenordnung der „Quantengewichte" g_s, g_{s^*} weiterhin

$$\varepsilon \,.\, g_s \,.\, B^{m}_{s}(\nu) \sim g_m \,.\, B^{s^*}_{s}(\nu^*); \tag{6}$$

wie man leicht einsieht, kann ohne Hinzunahme anderweitiger Erkenntnisse nicht angegeben werden, in welcher Art das Auftreten des Faktors ε die Größen g_m und $B^{m}_{s}(\nu)$ beeinflußt. Da jedenfalls

$$g_m \leqslant g_s$$

sein muß, wird es naheliegen, für $\nu \sim \nu^*$

$$B^{m}_{s}(\nu) \sim B^{s^*}_{s}(\nu^*) \tag{7}$$

zu vermuten, was in Tat auch durch Korrespondenzbetrachtungen wahrscheinlich gemacht werden kann. (5) und (7) zusammengenommen bedeuten, daß die Wahrscheinlichkeit eines Atomsystems, unter dem Einfluß des Strahlungsfeldes aus einem „stationären" in einen „metastationären" Zustand überzugehen, zwar mit der Wahrscheinlichkeit gewöhnlicher Quantenübergänge größenordnungsmäßig übereinstimmt, daß das System aus diesem Zustande aber um Größenordnungen schneller in einen beliebigen „stationären" Zustand zurückkehrt, als der normalen Häufigkeit gewöhnlicher Quantenübergänge entspricht. — Eine über diese erste Orientierung hinausgehende Untersuchung der Wahrscheinlichkeitsgrößen (1b) kann offensichtlich nur in engem Anschlusse an die klassische Dispersionstheorie vorgenommen werden und ist für eine rein quantentheoretische Ableitung von Dispersionsformeln naturgemäß von der größten Bedeutung — eine Aufgabe, welcher gelegentlich in anderem Zusammenhange nähergetreten werden soll.

---

[1]) Weil neben dem spontanen Übergang $m \to s$ auch noch ebensolche Übergänge von m aus nach anderen energieärmeren, „stationären" und „metastationären" Zuständen möglich sein werden, und erst die Summation aller zugehörigen A-Koeffizienten dem Reziproken der mittleren Lebensdauer von m entspricht.

Für die Größenordnung des Verhältnisses der Gewichtsgrößen „metastationärer" und „stationärer" Zustände ergibt sich aus (4), (6) und (7)

$$g_m : g_s = 10^{-7}, \tag{8}$$

so daß unter normalen Zustandsbedingungen von den „metastationären" Zuständen herrührende statistisch-thermische Beiträge nicht zu befürchten sind. Immerhin geht aber aus (8) hervor, daß sich im Gase stets eine nicht unerhebliche Menge von Atomen oder Molekülen in „metastationären" Zuständen befinden sollte, von welchen außer den gewöhnlichen Dispersionserscheinungen unter Umständen auch noch andere, namentlich optische Effekte erwartet werden könnten.

Die eingangs der vorliegenden Betrachtungen verfolgte Analogie zwischen den gewöhnlichen Strahlungsprozessen und solchen Stoßvorgängen, die mit Vereinigung oder Zerlegung von Atomsystemen verbunden sind, gibt dazu Veranlassung, auch strahlungslose Elementarvorgänge in Erwägung zu ziehen, welche das Auftreten „metastationärer" Zustände zur Folge haben. Dies führt zu der Annahme, daß der Zusammenstoß molekularer Gebilde grundsätzlich unabhängig von dem zur Verfügung stehenden Energiebetrag der Relativbewegung aller Stoßteilnehmer zu einer strahlungslosen Vereinigung dieser Gebilde führen kann, in striktem Widerspruch zu den gewöhnlichen Folgerungen der Quantentheorie. Da aus den statistischen Bedingungen für die Erhaltung des Wärmegleichgewichtes gefolgert werden muß, daß die mittleren Lebensdauern der so erzeugten „metastationären" Zustände mit jenen der durch strahlungsbedingte Elementarvorgänge hervorgebrachten „metastationären" Zustände übereinstimmen müssen, so werden jene Zustände im allgemeinen längst wieder abgeklungen sein, bevor die „Dauer" desjenigen Zusammenstoßes abgelaufen ist, welchem sie ihre Entstehung verdanken. Born und Franck, welche die Möglichkeit der Bildung solcher „Quasimolekeln" auf ganz anderer Grundlage unabhängig von strahlungstheoretischen Erwägungen gefolgert haben[1]), scheinen allerdings um mehrere Größenordnungen längere Lebensdauern solcher Zustände für möglich zu halten, was nach den vorangehenden Betrachtungen höchstens als Folge solcher Stoßvorgänge eintreten können sollte, deren Anfangsbedingungen jenen benachbart sind, welche zu einer strahlungslosen Bildung „echter", in „stationären" Zuständen befindlichen Molekülen führen würden. Wie bereits angedeutet, muß die geringe Lebensdauer der „metastationären" Zustände zur Folge haben, daß ihre Entstehung und Zerstörung durch

[1]) M. Born und J. Franck, l. c.

strahlungslose Elementarprozesse der Beobachtung völlig entzogen bleibt; eine Möglichkeit, sie dennoch experimentell verfolgbar zu machen, liegt aber vor, wenn es gelingt, geeignete makroskopisch-stationäre Nichtgleichgewichtszustände aufzufinden, bei welchen entweder die Bildung oder die Rückbildung solcher Zustände durch strahlungsbedingte Elementarvorgänge bewerkstelligt wird. Die erstere Möglichkeit würde einer katalytischen Beschleunigung von Dissoziationsvorgängen durch Bestrahlung mit spektral indifferentem Lichte entsprechen. Die zweite, auch von Born und Franck diskutierte Möglichkeit hingegen läßt eine Beschleunigung der Molekülbildung unter Emission kontinuierlicher Strahlung voraussehen, deren spektrale Intensitätsverteilung außer von der Temperatur auch von den Dispersionseigenschaften der neugebildeten Moleküle abhängig sein sollte.

Die im vorangehenden zur Diskussion gestellte Ergänzung der Bohrschen Quantenpostulate durch Einführung „metastationärer" Atom- und Molekülzustände liefert eine ganz bestimmte Vorstellung von der von Bohr für den Fall unbegrenzt abnehmender Lebensdauern gefolgerten „Gültigkeitsgrenze der Quantenpostulate"; es zeigt sich, daß eine solche im wesentlichen auf das erste Bohrsche Postulat und die Festlegung der Quantenzustände mittels der Quantenbedingungen beschränkt zu sein scheint, zumindest soweit der eigentliche Geltungsbereich der klassischen Elektrodynamik ausgeschlossen bleibt[1]). Was eine genauere dynamische Kennzeichnung der „metastationären" Zustände anbetrifft, so kann sie in ihrer Abhängigkeit von Freqnenz und Polarisation der zur Zerstreuung gelangenden Strahlung allerdings erst von einer eingehenden Untersuchung des Dispersionsproblems erwartet werden. Die vorgeschlagene Erweiterung der quantentheoretischen Grundlagen dürfte aber trotzdem bereits jetzt dazu geeignet sein, der Frage nach der Unterscheidung „unscharfer stationärer" und „metastationärer" Zustände an gewissen konkreten Problemen Interesse zu verleihen: bei der Einstellung der Atome im inhomogenen Magnetfelde des Stern-Gerlachschen Experiments, bei einer von den Bohr-Kramers-Slaterschen Vorstellungen unabhängigen Deutung des Wood-Ellett-Effektes, bei dem Versuch einer

[1]) Allerdings scheint es mir, als würde die Gültigkeit des zweiten Bohrschen Postulates bzw. der Einsteinschen Impuls-Energie-Frequenzbedingungen auch in diesem Gebiete ohne Gefahr eines Widerspruches mit experimentellen Tatsachen beibehalten werden dürfen. Die Unsicherheiten bezüglich des statistischen Zusammenwirkens sehr zahlreicher Atomsysteme zu einem makroskopischen quasiklassisch-elektrodynamischen Gebilde lassen es aber einstweilen ratsam erscheinen, diesem Grenzgebiete eine gewisse Sonderstellung vorzubehalten.

prinzipiell befriedigenden Abgrenzung der molekularen Einheiten gegenüber den zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

Die vorstehenden Betrachtungen stellen einen Versuch dar zu einer Renaissance der sogenannten zweiten Planckschen Quantentheorie, von einer Art, wie sie Planck selbst gelegentlich für möglich und notwendig bezeichnet hat [1]). Nach der dargelegten Auffassung scheint jeder denkbare Zustand eines Atomsystems auf Grund von Zufallsgesetzen realisierungsfähig zu sein, wenn auch mit höchst unterschiedlicher Lebensdauer.

Tiers, 9. August 1925.

---

[1]) M. Planck, Naturwissensch. **11**, 535, 1923; Ende des vorletzten Absatzes auf S. 537.

Über den elektrischen Kontakt zwischen glühender und kalter Elektrode im Vakuum.

Von **Hermann Rohmann** in Hann.-Münden.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 19. August 1925.)

Positive Aufladung einer hellglühenden Platinelektrode, die im Hochvakuum einer kalten Elektrode gegenübersteht, bewirkt Elektrizitätsübergang, wenn die elektrische Feldstärke zwischen den Elektroden einen kritischen Wert von der Größenordnung 100000 Volt/cm überschreitet. Negative Aufladung der Glühelektrode führt bei derselben kritischen Feldstärke keine Vergrößerung des negativen Emissionsstroms herbei. Die kritische Feldstärke nimmt mit sinkender Temperatur zu. Die Klemmspannung der positiven Entladung ist unabhängig von der Stromstärke.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt[1]), daß der Elektrizitätsübergang zwischen Metallelektroden mit kleinem Abstand (bei Zimmertemperatur) in hohem Vakuum einige bemerkenswerte Eigentümlichkeiten aufweist. Insbesondere ergab sich bei konstantem Elektrodenabstand die Klemmspannung zwischen den Elektroden als in weiten Grenzen unabhängig von der Stromstärke. Die Annahme, daß bei dem zugehörigen kritischen Wert der Feldstärke Elektrizitätsträger aus dem einen oder aus beiden Elektrodenmetallen losgerissen werden, gibt ein befriedigendes Bild von dem Mechanismus der Entladung. Ich fand weiter, daß die kritischen Feldstärken sich im Laufe der Untersuchungen änderten und daß eine von Herrn G. Hoffmann beobachtete Unipolarität beim Elektrizitätsübergang zwischen verschiedenen Metallen nicht konstatierbar war.

Herr G. Hoffmann hat geglaubt, gegen meine Arbeit Verwahrung einlegen zu müssen[2]). Ich finde in seinen Ausführungen aber nichts, was gegen die Richtigkeit und Neuheit meiner Beobachtungen sprechen könnte. Dagegen scheint mir die von Herrn G. Hoffmann vermutete Erklärung der von mir beobachteten Entladungserscheinung als „Kugeltanz des Entladungsstaubes“ aus objektiven Gründen unzulässig zu sein. Wenn der Kugeltanz von einer gegebenen und sich nicht vermehrenden Anzahl von Entladungsstaubteilchen ausgeführt werden soll, so würde das offenbar einen anderen Zusammenhang zwischen Klemmspannung und Stromstärke erfordern, als er wirklich beobachtet wurde. Umgekehrt würde das dauernde Losreißen größerer Teilchen aus den Elektroden bei den relativ großen Stromstärken selbst einer ganz rohen Beobachtung

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 311, 1925.
[2]) Ebenda, S. 882, 1925.

nicht haben entgehen können. Nun habe ich aber auf die Unversehrtheit meiner Elektrodenflächen nicht nur aus mikroskopischer Besichtigung geschlossen. Ich habe vielmehr als Kriterien verwandt die Konstanz der Berührung und die der „Dicke der Mikrophonschicht". Beides wurde beobachtet mit einem Mikrometer, das an Empfindlichkeit jeder Art der optischen Beurteilung von Oberflächenschichten mindestens gleichkommt.

Im übrigen läßt es Herr Hoffmann ganz im unklaren, was er unter Entladungsstaub eigentlich verstanden haben möchte. Die von ihm als Beleg angeführten Versuche von A. Szekely über das Verschmoren von

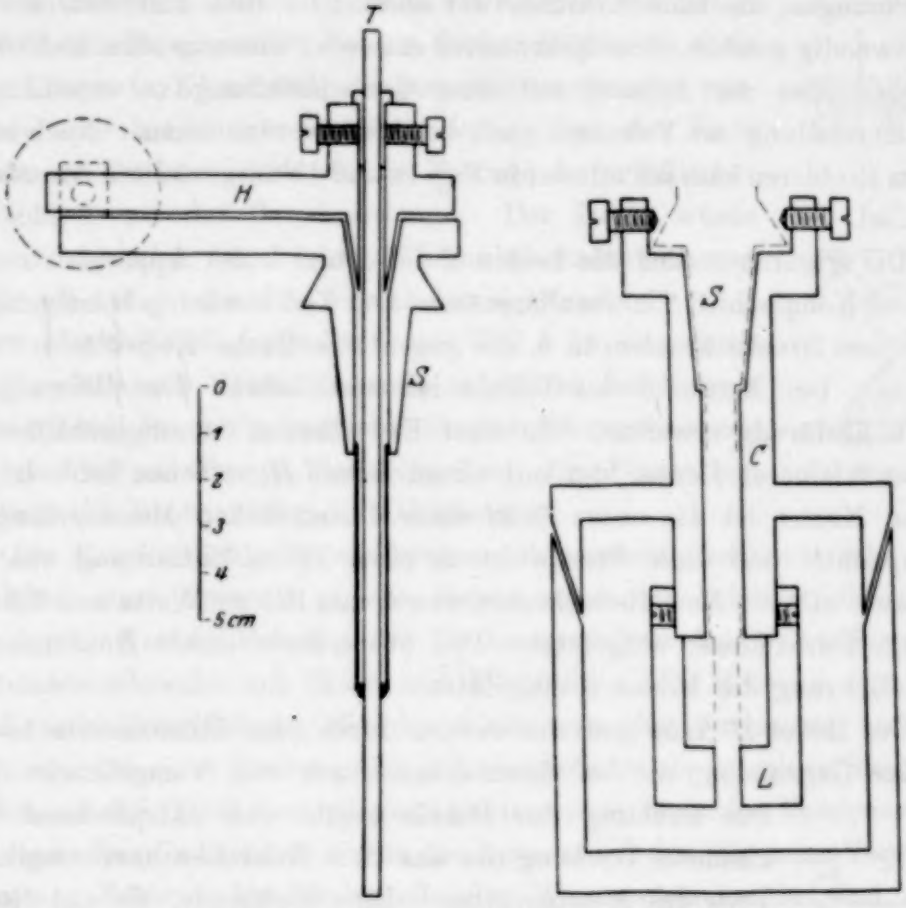


Fig. 1a. Fig. 1b.

Eisenkontakten und die leichte Wahrnehmbarkeit seines Staubes lassen befürchten, daß er dabei an eine recht grobe Erscheinung denkt. Ich habe in meiner früheren Arbeit angeführt, daß solcher Entladungsstaub allerdings herstellbar ist, daß er aber mit den von mir als neu bezeichneten Erscheinungen nichts zu tun hat. Weiter habe ich selbst angeführt, daß der von mir beobachtete Elektrizitätsübergang nicht notwendigerweise ein Übergang von Elektronen sein muß. Atome und Anodenstrahl-

teilchen würde man aber doch wohl nur scherzweise als Entladungsstaub bezeichnen.

Im folgenden möchte ich einige neue, vorerst noch qualitative Ergebnisse mitteilen, die an meine früheren anschließen und die mir einen Weg zur Aufklärung wenigstens anzudeuten scheinen.

Ich habe mir dazu ein Torsionsmikrometer so gebaut, daß ich damit im Vakuum den Elektrizitätsübergang zwischen einer glühenden und einer kalten Elektrode bei kleinen, einstellbaren Abständen verfolgen konnte. Die Hauptschwierigkeiten ergaben sich dabei aus den Wärmeausdehnungen, die beim Erhitzen der einen Elektrode auftreten und die es notwendig machen, dem Mikrometer entweder einen großen Meßbereich zu geben oder den Apparat mit einer Grobeinstellung zu versehen, die nach Herstellung des Vakuums noch bestätigt werden kann. Nach mehrfachem Probieren kam ich mit der in Fig. 1a und 1b dargestellten Anordnung zum Ziel.

Die Figuren stellen die beiden Teile *a* und *b* des Apparats dar, die mit dem Konusschliff *S* ineinanderpassen. Der Teil *a* wird in *b* festgehalten durch drei Druckschrauben in *b*, die gegen eine flache Kegelfläche von *a* drücken. Der Konus *S* des Teils *a* ist durchbohrt. Die Bohrung ist oben konusförmig erweitert. In diese Erweiterung ist eingeschliffen ein zweiter, kleinerer Konus, der mit einem Hebel *H* versehen ist. In den kleinen Konus ist das obere Ende einer 4 mm dicken Messingstange *T* eingespannt. Auf diese Stange ist in etwa 12 cm Entfernung von der Einspannstelle ein Neusilberröhrchen von 5 mm lichter Weite und 5,6 mm äußerem Durchmesser aufgelötet. Das obere Ende dieses Röhrchens ist in die Bohrung des Konus *S* eingelötet.

Der Hebel *H* kann gedreht werden durch eine Mikrometerschraube und eine Gegenfeder, die auf einem Ansatzstück von *S* angebracht sind.

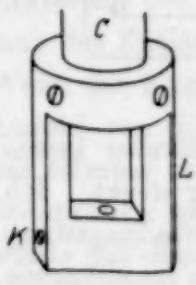


Fig. 2.

Die Drehung des Hebels ergibt eine entsprechend verkleinerte Drehung des aus dem Röhrchen hervorragenden Teils des Messingstabes. Eine Elektrode, die auf diesem Teil der Stange befestigt wird, beschreibt den entsprechenden Kreisbogen. Das Übersetzungsverhältnis der linearen Bewegungen von Hebelende und Elektrode kann beträchtlich verkleinert werden dadurch, daß das untere Ende der Messingstange im Teil *b* des Apparats festgeklemmt wird. Dazu ist der Messingzylinder *C* von Teil *b*, der oben den Hohlkonus *S* enthält, an seinem unteren Ende mit einem Messingstück *L* versehen, das in Fig. 2 perspektivisch dargestellt ist.

In dem Stücke L kann die Messingstange durch die Schraube K befestigt werden.

Auf den ebenen Seitenflächen des Stückes L wird die kalte Elektrode E_k durch Bernstein isoliert, aufgeschraubt. Diese Elektrode ist ausgeführt, wie Fig. 3 meiner früheren Arbeit darstellt. Die Fassung, mit der sie an L angeschraubt wird, erlaubt eine Einjustierung der Berührungsfläche.

Die heizbare Elektrode E wird auf den Messingstab aufgeklemmt. Sie ist in der nebenstehenden Fig. 3 in Grund und Aufriß wiedergegeben. Der erhitzte Teil war bei meinen Versuchen ein Draht von 0,04 mm Durchmesser, der als flacher Bogen von etwa 5 mm Länge in Klemmteile eingespannt wurde, die voneinander durch Glimmer isoliert waren. Das eine Ende des dünnen Drahtes ist durch die Fassung in metallischer Verbindung mit der Torsionsstange. Der Draht wurde elektrisch geheizt durch eine Akkumulatorenbatterie von 4 Volt mit entsprechendem Vorschaltwiderstand.

Fig. 3.

Auf den Messingzylinder C von Teil b ist eine durch Schliff zu öffnende Vakuumkammer aufgelötet, durch deren Wand die mit Bernstein isolierten Stromzuführungen sowie der Anschluß zur Pumpe hindurchgehen. Ein Fenster ermöglicht die Beobachtung des Glühfadens.

Die Empfindlichkeit des Torsionsmikrometers bestimmte ich durch Ankleben eines Spiegels an das Messingstück der heizbaren Elektrode und durch direkte Messung des Drehungswinkels bei Verstellung der Mikrometerschraube mit Skale und Fernrohr. Die Messung ergab für die lineare Verschiebung, die der 8 mm von der Drehachse entfernte Glühfaden bei einer Drehung der Mikrometerschraube um einen Skalenteil erfährt, $= 2{,}8 \cdot 10^{-4}$ mm bei nicht geklemmtem Ende des Torsionsstabes. Mit dieser Empfindlichkeit wurde der Apparat bei den folgenden Versuchen benutzt. Zehntel der Skalenteile der Mikrometerschraube sind sicher einstellbar; der tote Gang ist etwa von gleicher Größe. Wird das untere Ende des Messingstabes geklemmt, so wächst die Empfindlichkeit des Mikrometers erheblich, sie ist dann abhängig von der Entfernung des Elektrodenstücks von der Klemmstelle. Die dreißigfache Empfindlichkeit wie oben ist noch benutzbar. (Die Bestimmung des Drehungswinkels bzw. der Mikrometerübersetzung mit Spiegel und Skale ist übrigens ohne Schwierigkeit anwendbar auch auf die früher von mir benutzten Mikrometer mit Empfindlichkeiten von 10^{-6} mm. Sie hat die aus den

Apparatdimensionen berechneten Werte bestätigt, wie es desgleichen vorher ausgeführte Messungen mit Hilfe von Interferenzstreifen taten.)

Der Stromübergang zwischen den Elektroden wurde in der Schaltung von Fig. 4 beobachtet. Der isoliert aufgestellte Mikrometerapparat wurde dabei samt heizbarer Elektrode und Heizbatterie durch eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie auf Spannungen bis 80 Volt gebracht. Die kalte Elektrode, die samt ihrer Zuleitung durch Bernstein isoliert war, wurde durch einen Amylalkohol-Jodcadmium-Widerstand R von etwa $4 \cdot 10^9$ Ohm geerdet und war weiter mit dem Goldblatt eines Wilsonschen Kippelektrometers verbunden. Ein Skalenteil dieses Elektrometers entsprach etwa 1,0 Volt und gibt also einen Strom von $0{,}25 \cdot 10^{-9}$ Amp. an. Ein Schlüssel ermöglichte die Unterbrechung der Erdung durch R. Das Elektrometer mit nicht berührender Elektrode usw. hielt dann seine Ladung gut.

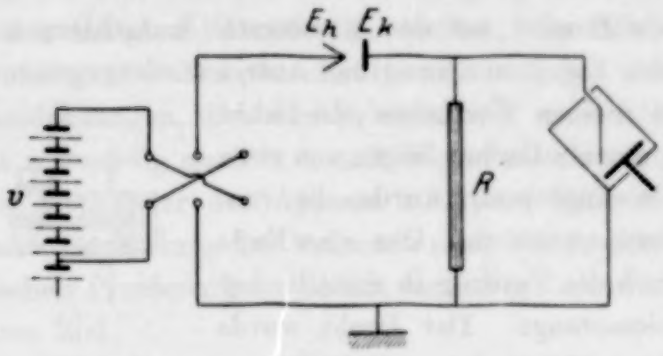


Fig. 4.

Bei meinen Versuchen bestanden beide Elektroden zunächst aus Platin. Die kalte Elektrode war ein Platinblech, das auf Messing glatt anliegend aufgelötet und gut poliert war. Die Kontakteinstellung mit frisch eingesetztem, nicht geheiztem Glühdraht ist in Luft von Atmosphärendruck und auch im Vakuum der Quecksilberdampfpumpe recht unsicher Auch mit kleinen Spannungen gelingt es nur zufällig, Mittelwerte des Stromes einzustellen, wie es wegen der geringen Empfindlichkeit des Mikrometers und wegen der elastischen Drahtelektrode zu erwarten. Beim Losdrehen des eingetretenen Kontaktes tritt Kleben ein, das einen sehr großen toten Gang des Mikrometers vortäuscht (der aber, wie Versuche mit starren Elektroden zeigten, nicht vorhanden war).

Wenn die Glühelektrode erhitzt wird, so dehnt sich zunächst der Bogen des Fadens stark aus und die Einstellung auf beginnende Berührung ändert sich entsprechend. Für helle Gelbglut betrug die Verschiebung etwa 700 Skalenteile, die im Meßbereich des Instruments verfügbar waren. Gegebenenfalls wurde eine Grobverstellung durch Drehen des Apparateteils a in b notwendig. Bei hohen Temperaturen wurden nun, wie unten behandelt, Mittelwerte des Kontaktstroms einstellbar. Damit ergab sich

eine Kontrolle für die Konstanz der Gestalt des Glühfadens. Bei gleichem Heizstrom reproduzierten sich die Mikrometereinstellungen auf Strombeginn usw. unerwartet gut (auf etwa 10^{-3} mm) auch nach inniger Berührung von heißer und kalter Elektrode. Es ist bemerkenswert, daß nach der ersten starken Änderung der Berührungseinstellung beim Erhitzen, die in einigen 30 Sekunden vor sich ging, die nachfolgende langsame Wanderung der Einstellung nur sehr gering war und wenig Einfluß auf die Messungen hatte.

Wir betrachten nun das Verhalten des Apparats mit einem frisch eingesetzten, auf helle Glut gebrachten Glühdraht. Die Mikrometerschraube sei so eingestellt, daß sicher ein größerer Abstand von etwa $^1/_{100}$ mm zwischen den Elektroden vorhanden ist. Wird eine Spannung von 80 Volt an die Glühelektrode angelegt, so erhält man einen Elektrometerausschlag sowohl für positive, wie für negative Aufladung. Der Ausschlag bei positiver Aufladung nimmt nach kurzem Glühen ab und verschwindet nach einigen 10 bis 20 Minuten. Der Ausschlag für die negative Emission nimmt zu und erreicht einen konstanten Wert.

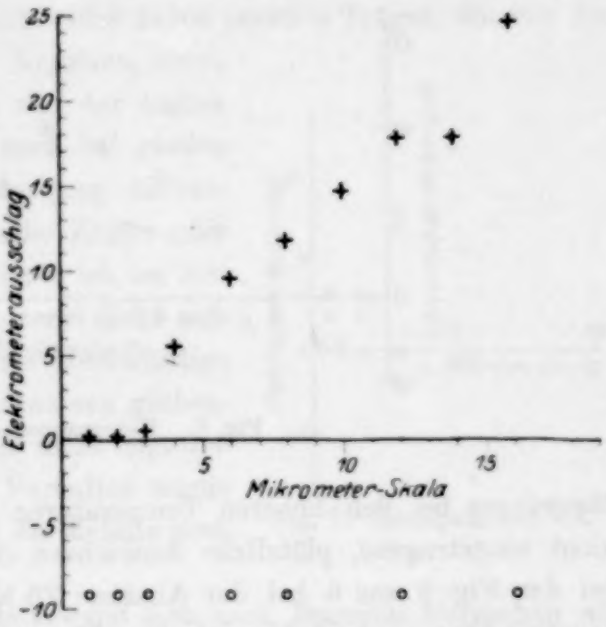


Fig. 5. Heizspannung 46.

Wird nun der Elektrodenabstand verringert, so wird bei positiver Spannung des Glühfadens eine Entfernung erreicht, bei der am Elektrometer ein zeitlich nicht mehr veränderlicher Ausschlag entsteht, der mit verringerter Entfernung allmählich anwächst. Für negative Spannung bleibt in dem ganzen Bereich der ursprüngliche Ausschlag merklich unverändert, bis er schließlich bei weiter getriebener Annäherung meist plötzlich ansteigt und metallischen Schluß des Kontaktes anzeigt. Die Einstellung des Mikrometers auf diesen innigen Kontakt ist unsicher.

Als Beispiel führe ich in den Fig. 5 bis 7 drei typische Aufnahmen an, bei denen $\pm$ 78 Volt Spannung des Glühfadens benutzt wurde und bei denen die Temperaturen des Fadens sukzessive niedriger gewählt wurden.

In derzeitiger Ermangelung eines Instruments zur direkten Messung wurden die Fadentemperaturen charakterisiert durch die in willkürlichen Einheiten gemessene Klemmspannung des Heizstroms am Glühfaden. Bei der Aufnahme von Fig. 5 war die Heizspannung = 46, der Faden glühte ziemlich weiß, bei Fig. 6 war die Heizspannung = 41 entsprechend Gelbglut, bei Fig. 7 war mit der Heizspannung 20 auf beginnende Rotglut eingestellt. Die Abszissen der Figuren geben die Skalenteile der Mikrometerschraube an, wachsend im Sinne abnehmender Elektrodenentfernung und gerechnet von einem jeweils willkürlich angenommenen Nullpunkt aus. Das unsymmetrische Verhalten des Elektrizitäts-

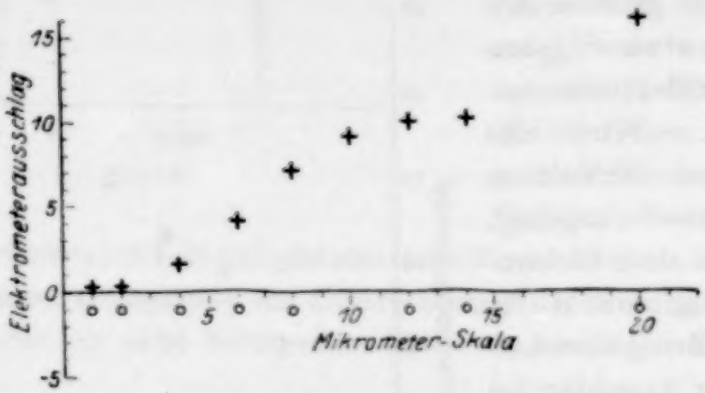


Fig. 6. Heizspannung 41.

überganges bei den höheren Temperaturen tritt deutlich zutage. Das nicht eingetragene, plötzliche Anwachsen des negativen Stroms erfolgt bei den Fig. 5 und 6 bei der Abszisse 25 bis 35. Bei Fig. 7 steigt der negative Strom sehr bald nach dem Einsetzen des positiven merklich an. Der Anstieg des positiven Stromes ist deutlich steiler als bei den höheren Temperaturen. Bei kaltem Glühfaden erhält man symmetrische Kurven, soweit man aus den unsicher werdenden Einstellungen schließen kann.

Der glühende Platindraht ändert erst bei derjenigen Einstellung, bei der der positive Strom einsetzt, seine Helligkeit. Eine besondere Abkühlung des eigentlichen Berührungspunktes ist mit bloßem Auge nicht konstatierbar. Die Stromrichtung ist ohne Einfluß auf die Helligkeit.

Wenn man bei der Heizspannung 46 oder 41 die Erdung der kalten Elektrode durch den Widerstand R unterbricht, so bleibt der jeweilige Ausschlag des Elektrometers konstant oder vergrößert sich nur um einen relativ geringen Bruchteil, falls positive Spannung an die Glühelektrode angelegt ist. Bei negativer Spannung dagegen läuft das Elektro-

meter bei der Unterbrechung der Erdung sofort über die Skale (auf die nicht beobachtbare Batteriespannung). Für Heizspannung 20 ist die Ausschlagsvergrößerung bei positiver Spannung beträchtlicher; bei kaltem Glühfaden geht das Goldblatt bei Unterbrechung der Erdung sofort über die Skale, wenn vorher ein kleiner Ausschlag vorhanden war.

Die Entladung vom positiven glühenden Draht hat also wieder die Eigenschaft, daß die Klemmspannung der Entladung von der Stromstärke unabhängig ist. Für die kritische Feldstärke ergeben sich aus der Neigung der Kurve von Fig. 5 bzw. aus der Einstellung auf innige Berührung Werte zwischen 40000 und 200000 Volt/cm.

Es erscheint naheliegend, anzunehmen, daß die beschriebene Entladung bei positivem Glühdraht bewirkt wird durch positive Träger, die von der heißen Elektrode ausgehen. Negative, durch Licht ausgelöste Träger, die von der kalten Elektrode ausgehen, müßten auch bei großen Elektrodenabständen Stromübergang hervorrufen. Thermoelektromotorische Kräfte oder Polarisation des Kontaktes konnte ich bei Abschalten der Hochspannungsbatterie nicht auffinden. Es ergibt sich also die merkwürdige Folgerung, daß hohe Feldstärken aus glühendem Platin zwar positive, aber nicht negative Träger loslösen. Ein solches Verhalten würde der Tatsache entsprechen, daß die Metalle positive Ionen in Lösung senden.

Fig. 7. Heizspannung 20.

Die kalte Platinelektrode erweist sich nach längeren Versuchen als überzogen mit einer Schicht, die Farben aufweist. Sichtlich als Projektion des Glühfadens ist ein scharfer, feiner brauner Strich vorhanden, der von langgestreckten farbigen Ellipsen umgeben ist. Die Form der Abscheidung und die scharfe Begrenzung des braunen Striches deutet darauf hin, daß die beschlagenden Teilchen vom Glühdraht nicht gleichmäßig nach allen Richtungen ausgehen, sondern daß sie vielmehr von der kalten Elektrode angezogen werden. Ich habe bisher nicht entscheiden können, ob der Beschlag verschiedenes Aussehen annimmt, wenn nur eine bestimmte Aufladung des Glühdrahts verwandt wird.

Die beschriebenen Erscheinungen wurden im Hochvakuum der Quecksilberdampfpumpe beobachtet, bei dem ein angeschaltetes Geisslerrohr keine Entladung mehr durchließ. Wurde eine Luft- oder Wasserstoffatmosphäre von etwa $^1/_{10}$ mm Druck eingeführt, so ergaben sich statt der

Fig. 5 und 6 Kurven, bei denen positiver und negativer Strom etwa bei der gleichen Mikrometereinstellung zu wachsen begannen.

Orientierende Versuche mit anderen Metallen als Platin zeigten, daß bei einer kalten Messingelektrode die Erscheinungen unverändert bleiben und daß glühender Golddraht die positive Emission ähnlich wie Platin gibt, nicht aber oder jedenfalls nur undeutlich Wolframdraht selbst von höherer Temperatur.

Zur Ausführung der vorliegenden Arbeit habe ich Materialien benutzt, die aus früher bewilligten Mitteln des Elektrophysikausschusses der Notgemeinschaft beschafft waren.

Hann.-Münden, Phys. Institut d. Forstl. Hochschule, 17. Aug. 1925.

Über zwei neue Monochromatoren mit Vorzerleger (Doppelmonochromatoren) für das sichtbare und das U.-V.-Gebiet.

Von Carl Leiss in Berlin-Steglitz.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1925.)

Es werden zwei Monochromatoren — der eine für das sichtbare, der andere für das U.-V.-Gebiet bestimmt — beschrieben, die zur Erzielung höchster spektraler Reinheit aus „Vorzerleger" und „Hauptzerleger" bestehen. Bei dem für das U.-V.-Gebiet bestimmten fokussieren sich alle vier Quarzobjektive gleichzeitig und automatisch mit der Einstellung des Dispersionssystems auf eine bestimmte Wellenlänge.

In dieser Zeitschrift[1]) habe ich einen Monochromator bzw. Spektrographen mit gekreuzten Quarzprismen beschrieben, der besonders zur Untersuchung des ultravioletten Endes des Sonnenspektrums dienen soll, wobei es von besonderer Wichtigkeit ist, dafür zu sorgen, daß möglichst wenig falsches Licht in den Austrittsspalt oder auf die photographische Platte gelangt. In bezug auf Lichtstärke steht ein solcher Apparat mit gekreuzten Prismen den Apparaten mit parallel stehenden Prismen nach. Für den Gebrauch im Laboratorium wird man deshalb letzteren den Vorzug geben.

I. Doppelmonochromator für das sichtbare Gebiet. Für Monochromatoren, die im sichtbaren Gebiet gebraucht werden, verwendet man meist — da ja die Spaltrohre feststehen müssen — Prismen mit konstanter Ablenkung von 90°. Schon bei Objektivöffnungen von 30 mm bekommen aber diese Prismen riesige Dimensionen. Da nun für solche Apparate als Glas nur das stark gelb gefärbte Flintglas in Frage kommt, so ist in solch riesigen Prismen der Lichtverlust durch Absorption ein empfindlicher. Man kann deshalb nicht gut bei den Prismen mit konstanter Ablenkung über Objektive mit mehr als 30 mm Öffnung hinausgehen. Für lichtstarke Monochromatoren kämen also Objektive mit höchstens 15 cm Brennweite (1 : 5) in Frage. Monochromatoren, die aber eine möglichst hohe spektrale Reinheit liefern, sollten auch wegen der erwünschten größeren Ausdehnung des Spektrums Objektive mit längerer Brennweite haben.

P. C. van Cittert hat in der Rev. d' Opt. **2**, 57, 1923 einen Doppelmonochromator vorgeschlagen, der die Verwendung gewöhnlicher

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 488—495, 1925, Nr. 7 8.

60°-Prismen gestattet, bei dem man also Objektive mit beliebigem Öffnungsverhältnis bei langer Brennweite anwenden kann.

Das Prinzip dieses Monochromators veranschaulicht die Fig. 1. P_1 und P_2 sind die beiden Prismen der beiden völlig gleichen Monochromatoren. Sp_1 ist der Primärspalt, $Sp_{2/3}$ ist der Sekundärspalt des 1. Monochromators (Vorzerleger) und gleichzeitig der Primärspalt des 2. Monochromators (Hauptzerleger) und Sp_4 der letzte Sekundärspalt. O_1, O_2, O_3 und O_4 sind die Objektive. Der Spalt $Sp_{2/3}$ ist in seiner Ebene meßbar verschiebbar. — In der Ebene von $Sp_{2/3}$ liegt das vom Prisma P_1 entworfene Spektrum, das, wenn der Spalt $Sp_{2/3}$ nicht vorhanden wäre, in Sp_4 wieder zu einem Spaltbild vereinigt würde. Schneidet man indes mittels des verschiebbaren Spaltes $Sp_{2/3}$ eine bestimmte Farbe des Spektrums heraus, so wird nur dieses auf Sp_4 fallen; das durch $Sp_{2/3}$ noch hindurchgelassene diffuse Licht von anderer Wellenlänge wie der gewünschten wird rechts und links auf die Spaltbacken von Sp_4 fallen. — Wenn nach van Cittert jeder der beiden Monochromatoren $a/100$ diffuses Licht durchläßt, so geben beide Apparate nur $a^2/10\,000$.

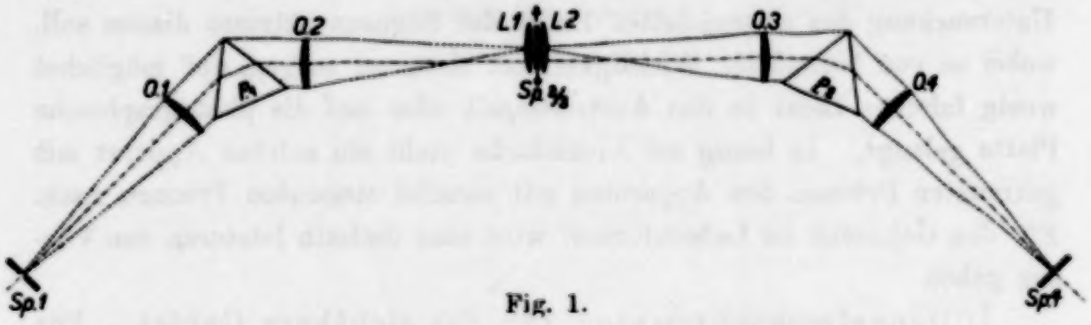


Fig. 1.

Monochromator mit Vorzerleger nach P. C. van Cittert (schematische Anordnung).

Damit bei der Divergenz der verschiedenen Strahlen zwischen O_3 und O_4 nicht ein Teil des durch O_3 tretenden Lichtes durch O_4 geht, hat beiderseits des Spaltes $Sp_{2/3}$ van Cittert noch zwei Linsen L_1 und L_2 vorgeschlagen, deren Brennweite so gewählt ist, daß ein Bild der Linse von O_3 auf O_4 entworfen wird.

Fig. 2 zeigt eine perspektivische Ansicht des Apparates, wobei die Lichtschutzkappe, die über den ganzen Apparat gesetzt und festgeklemmt werden kann, abgenommen ist. O_1 und O_4 sitzen mit ihren zugehörigen Spalten Sp_1 und Sp_4 in Röhren, die auf der Grundplatte befestigt sind. Zwischen O_1 und O_4 sind zur Vermeidung störender Reflexe keine Rohre mehr vorhanden. Die beiden Prismen P_1 und P_2 sind um je eine Achse drehbar und von unten festklemmbar. Der Spalt $Sp_{2/3}$ ist senkrecht zur

optischen Achse der Objektive O_2 und O_3 durch eine Schraube mit Spiralnuttrommel T auf einem Schlitten verschiebbar. Die Spiralnuttrommel hat neun in je 100 Teile — beziffert von 0 bis 900 — geteilte Spiralen, mit Hilfe derer man sich zur Umwertung der Trommelablesungen in Wellenlängen eine Eichkurve aufstellen kann.

Die Justierung des Apparates oder seine Nachprüfung ist einfach. Man beleuchtet den Spalt Sp_1 mit Na-Licht (oder Röhren- und Funkenlicht), löst unten die Klemmschraube für die Drehachse von P_1 und beobachtet mit einer beigegebenen Lupe den Spalt $Sp_{2/3}$ auf der Seite des austretenden Lichtes. Man löst nun auch ein wenig die Befestigungsschrauben des Kollimators Sp_1/O_1, dreht das Prisma P_1, bis irgend eine

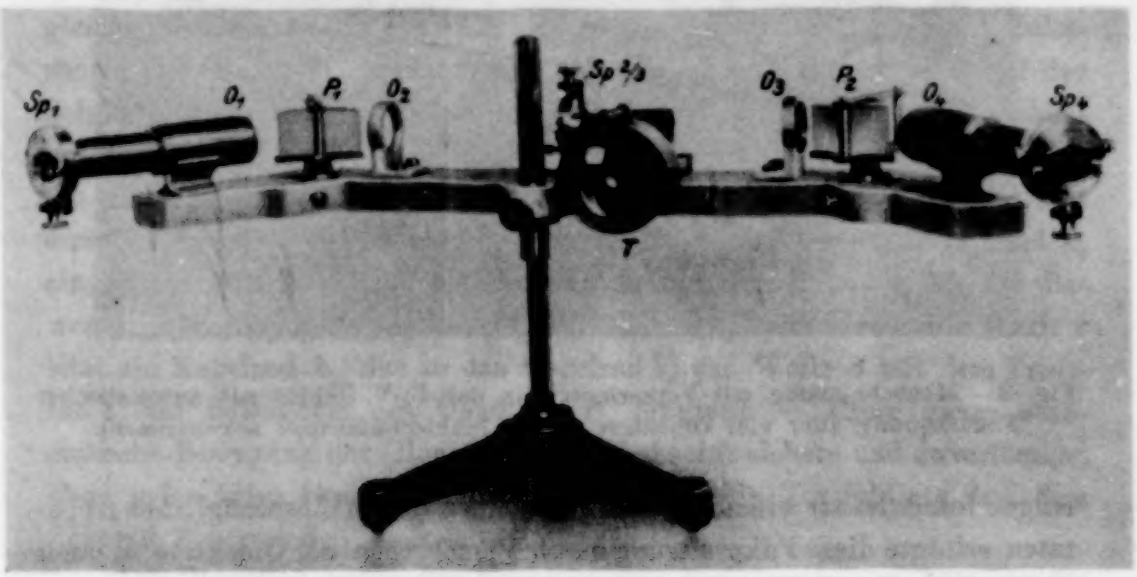


Fig. 2. Monochromator mit Vorzerleger nach P. C. van Cittert für das sichtbare Gebiet (perspektivische Ansicht, Lichtschutzkappe abgenommen).

bestimmte Linie, z. B. die Na-Linie, genau im enggestellten Spalt $Sp_{2/3}$ im Minimum der Ablenkung steht. Sobald dies der Fall, werden alle Schrauben festgezogen und nochmals kontrolliert. Sodann beleuchtet man den Spalt $Sp_{2/3}$ mit Hilfe eines am Spalt angebrachten einschaltbaren total reflektierenden Prismas wieder mit Na-Licht, löst die Schraube an der Achse des Prismas P_2, sowie die Schrauben des Kollimators O_4/Sp_4 und verfährt genau wie zuvor; die Na-Linie muß dann ebenfalls wieder im Minimum der Ablenkung in der Mitte des Spaltes Sp_4 stehen.

Jede durch den seitwärts verschiebbaren Spalt $Sp_{2/3}$ herausgegriffene Farbe wird auch im Spalt erscheinen und beim Austritt aus Sp_4 immer die gleiche Richtung haben.

Die Spalte des Apparates sind symmetrisch und mit Teiltrommel versehen, deren Intervalle 0,04 mm angeben. Bei $Sp_{2/3}$ ragt die Meßschraube oben aus dem Lichtschutzgehäuse heraus, während die beiden anderen Spalte außerhalb des Gehäuses liegen.

II. Doppelmonochromator für das U.-V.-Gebiet. Bei U.-V.-Monochromatoren wendet man allgemein als Objektive einfache Quarzlinsen an. Deshalb ist es erforderlich, sie für die verschiedenen Wellen-

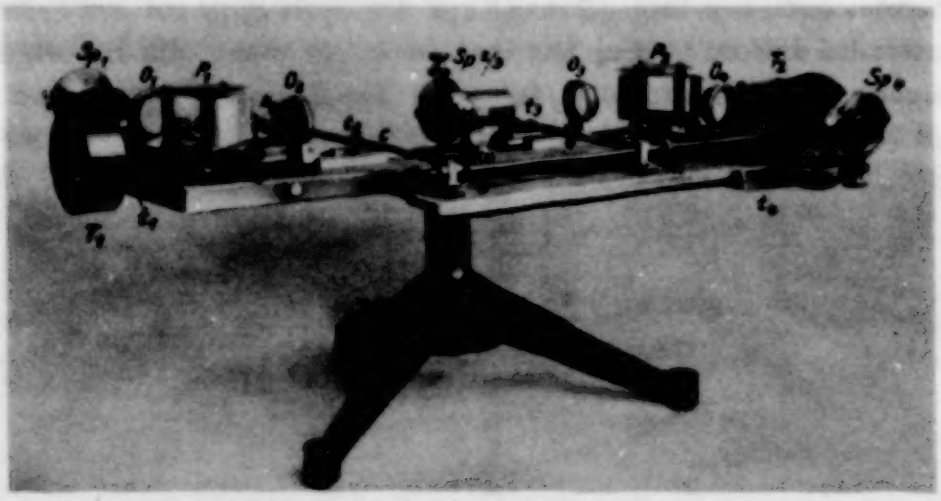


Fig. 3. Monochromator mit Vorzerleger für das U.-V.-Gebiet mit automatischer Fokussierung aller vier Objektive (große Lichtschutzkappe abgenommen).

längen fokussierbar einzurichten. Bei meinen ersten diesbezüglichen Apparaten erfolgte diese Fokussierung durch Verschieben der Objektive in einer Röhre, die eine Wellenlängenteilung besaß. Später[1]) benutzte ich eine Triebbewegung, bei der auf der Triebachse sich eine Trommel mit Wellenlängenteilung befand, wodurch die Einstellung und Ablesung wesentlich bequemer wurde. Bei dem eingangs erwähnten Doppelmonochromator mit gekreuzten Quarzprismen werden die vier Objektive auch in dieser Form fokussiert. Bei dem nachfolgend kurz beschriebenen und in Fig. 3 abgebildeten Apparat weicht der gesamte konstruktive Aufbau nun wesentlich von diesen bisherigen Apparaturen ab, denn alle vier Objektive werden dabei gemeinsam und gleichzeitig automatisch mit der Einstellung des zweiten Dispersionssystems fokussiert.

Sp_1, $Sp_{2/3}$ und Sp_4 sind die drei feststehenden, mit Meßtrommeln versehenen Spalte, O_1, O_2, O_3 und O_4 die Quarzobjektive von 30 mm

[1]) Siehe ZS. f. Phys. **9**, 203, 1922; **10**, 399, 1922; **21**, 60, 1924.

Öffnung. P_1 und P_2 sind die Quarzdoppelprismen nach Straubel mit konstanter Ablenkung von 90°.

Rohre für die Linsen und Spalte sind gänzlich wegen der besonders im ultravioletten Gebiet stark auftretenden Reflexionen an den Innenwandungen vermieden. Der Lichtschutz wird auch wie bei Apparat I durch eine über das Ganze zu stülpende Metallkappe bewirkt.

Die weitere Einrichtung des Apparates möge nun gleich in Verbindung mit der Erläuterung des Gebrauchs des Apparates besprochen werden: Mit der mit Meßtrommel T versehenen Schraube (Spiralnuttrommel) stellt man zunächst auf die Wellenlänge ein, die zur Beleuchtung dienen soll. Sodann stellt man die Trommel T_2 auf die gleiche Wellenlänge ein, wobei sich dann automatisch alle vier Objektive für die gleiche Wellenlänge fokussieren. Es geschieht dies lediglich durch Zahnräder; Schraubmechanismen usw. sind vermieden. Zunächst sitzt auf der Schraubenachse von T_2 ein Zahnrad, das unter Vermittlung eines Zwischenrades das große Zahnrad Z bewegt. Letzteres sitzt auf einer Welle a, die ein kleines Triebrad t_4 für die Bewegung des Objektivs O_4 trägt, dann folgen zwei Kegelräder k_1 und k_3, die in die Kegelräder k_2 und k_4 eingreifen und die Wellen b c mit den Triebrädern t_3 und t_2 für die Bewegung der Objektive O_3 und O_2 drehen. Auf dem Ende der Welle c sitzt ein Kegelrad k_5, das in das Kegelrad k_6 der Welle d mit dem Triebrad t_1 zur Bewegung des Objektivs O_1 eingreift. — Diese ganze automatische Bewegung der Objektive ist eine absolut sichere und zuverlässige, ohne jeden toten Gang, der durch eine federnde Vorrichtung bei dem Zahnrad Z vermieden ist.

Die Objektive haben für Na-Licht eine Brennweite von 160 mm, für 200 mμ von 135 mm, so daß die Bewegung der Objektive zwischen diesen beiden Gebieten 25 mm beträgt.

Die Justierung des Apparates geschieht wie folgt: In den Spalt $Sp_{2/3}$ klemmt man ein Urangläschen, beleuchtet mit Röhren- oder Funkenlicht, stellt eine Linie des kurzwelligen Gebietes von bekannter Wellenlänge auf die Mitte des fluoreszierenden Gläschens (mit Hilfe des beigegebenen in das kurze Spaltrohr einsteckbaren Justier-Okulars) ein und dreht nun unter Festhalten des Drehknopfes die federnd auf ihrer Achse sitzende Trommel T_1, bis der Index von T_1 mit der betreffenden Wellenlänge auf T_1 koinzidiert. Nunmehr nimmt man aus $Sp_{2/3}$ das Urangläschen heraus und klemmt es zwischen die Backen von Sp_4, schaltet das total reflektierende Quarzprisma hinter $Sp_{2/3}$ ein, beleuchtet $Sp_{2/3}$ und verfährt nun genau wie zuvor. Dann wird jede Wellenlänge, auf die bei

T_1 eingestellt ist, auch in Sp_4 erscheinen, wenn T_2 ebenfalls auf diese Wellenlänge eingestellt ist.

Für die intensivere Beleuchtung von Sp_1 kann eine auf Sp_1 aufklemmbare, in eine Röhre gefaßte Quarzlinse beigegeben werden, die ein Bild der Lichtquelle auf dem Spalt erzeugt.

Auf den Spalt Sp_4 kann ebenfalls eine Röhre mit verschiebbarer Quarzlinse aufgeklemmt werden. Das Rohr, in dem sich die Linse verschieben läßt, besitzt zwei Wellenlängenteilungen, welche für die Wellenlängen 200, 250, 300, 400 und 500 mμ die Stellung der Linse für folgende Fälle angibt:

a) für parallel austretendes Licht (1 : ∞),

b) zur Abbildung des Spaltes Sp_4 in einer Ebene, welche 200 mm von Sp_4 entfernt ist.

Dieser Doppelmonochromator kann auch in den Fällen, in denen es sich nicht um die Erzielung höchster spektraler Reinheit handelt, ohne weiteres als Einzelmonochromator benutzt werden. Dazu ist weiter nichts nötig, als nach Einschalten des Vergleichsprismas vor dem Spalt $Sp_{2/3}$ das Licht in $Sp_{2/3}$ statt in Sp_1 eintreten zu lassen.

Das Thermorelais.

Von **W. J. H. Moll** und **H. C. Burger** in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. August 1925.)

Es wird eine selbstregistrierende Methode zur Messung kleiner Drehungen und Verschiebungen beschrieben. Die Bewegung eines Lichtzeigers liefert einen thermoelektrischen Strom, den man mit einem Galvanometer registriert.

Jede kleine Drehung kann in bekannter Weise, mit Hilfe eines am drehenden Körper befestigten Spiegels, eine Verschiebung eines Lichtfleckes hervorrufen und in dieser Weise beobachtet und gemessen werden. Auch eine Verschiebung kann eine Bewegung eines Lichtfleckes liefern, welche optisch oder mittels eines drehenden Spiegels vergrößert werden kann. Um eine genaue Messung dieser Bewegung zu ermöglichen, muß die Abbildung scharf sein. Die erreichbare Schärfe, und deshalb auch die Genauigkeit der Ablesung, wird im allgemeinen desto kleiner, je mehr man die Vergrößerung steigert, und setzt daher der Genauigkeit der Messung eine Grenze.

Es ist aber möglich, diese Grenze durch die zu beschreibende Methode ungeheuer zu erweitern. Bei dieser Methode ist die Meßgenauigkeit unabhängig von der Abbildungsschärfe im Lichtfleck, und deshalb ist selbst ein Spiegel von schlechter Qualität brauchbar. Ein zweiter wichtiger Vorteil ist die Möglichkeit der photographischen Registrierung ohne jede Störung durch Reibung.

Das Prinzip der neuen Methode ist die Erregung eines Thermostromes mittels des Lichtfleckes. Die Änderungen dieses Stromes werden in üblicher Weise photographisch registriert.

Der verwendete Apparat (das Thermorelais) ist folgenderweise konstruiert.

Aus Thermoblech[1]) wird ein etwa 0,5 mm breites Bändchen $A\,B\,C\,D$ geschnitten (Fig. 1), dessen Teile $A\,B$ und $C\,D$ aus Konstantan und $B\,C$ aus Manganin bestehen.

Das Bändchen wird geschwärzt und in einer kleinen Glühlampenbirne montiert. Das Relais wird unter Erwärmen auf etwa 300° C evakuiert, damit das erreichte hohe Vakuum sich hält[2]).

---

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 576, 1925.

[2]) Schon vor einigen Jahren hat einer von uns ein nichtevakuiertes Thermorelais hergestellt. Herr Prof. F. Zernike hat, nachdem er von diesem Apparat

Wird nun auf den mittleren Teil des Thermobändchens ein Lichtfleck (scharf oder unscharf begrenzt) projiziert, so werden beide Lötstellen *B* und *C* erwärmt, und zwar kann man durch Verschiebung des Relais in der Richtung des Bändchens erreichen, daß die Temperatursteigerung beider Lötstellen dieselbe ist. Die elektromotorischen Kräfte der Lötstellen heben sich dann auf, und ein Galvanometer, das mit dem Relais

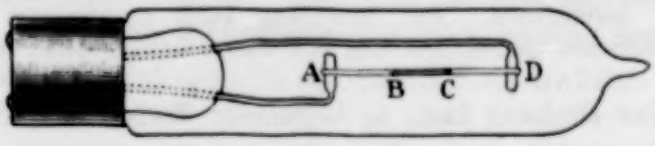


Fig. 1.

verbunden ist, zeigt keinen Ausschlag. Verschiebt sich nun der Lichtfleck durch Drehung des Spiegels nach rechts, so wird die rechte Lötstelle mehr erwärmt als die linke, und das Galvanometer zeigt einen Ausschlag. Eine Verschiebung des Lichtfleckes nach links gibt einen Ausschlag von entgegengesetzter Richtung. Ist die Drehung nicht zu groß, so ist der Ausschlag dieser Drehung proportional.

Das Verfahren zur Projektion eines genügend starken Lichtfleckes auf dem Bändchen ist prinzipiell unwichtig und kann nach Umständen gewählt werden. Die am meisten ökonomische Methode ist die Abbildung der Glühspirale auf den Spiegel und des reflektierenden Spiegels mittels einer Zylinderlinse auf das Bändchen des Thermorelais. Auf diese Weise kann man mit einem Spiegel von nur etwa 5 mm Durchmesser und mit einem nicht sehr empfindlichen Galvanometer eine gewöhnliche kleine Glühlampe verwenden, und es ist eine Drehung von $^1/_{10}$ Bogensekunde noch mit Sicherheit ablesbar. Wünscht man geringere Empfindlichkeit, so hat man nur den Strom der Glühlampe zu schwächen.

Das Thermorelais ist dadurch imstande, eine so große thermoelektrische Kraft zu liefern, weil durch die Evakuierung die Wärmeabfuhr durch die Luft fortgefallen ist und die Wärmeabfuhr durch Leitung in dem dünnen Bändchen (Dicke 1,0 bis 1,5 μ) nur sehr gering ist.

Die geringe Dicke des Bändchens bietet den weiteren Vorteil, daß das Thermorelais schnell wirkend ist. In Verbindung mit einem schnell folgenden aperiodischen Galvanometer ist zur Erreichung des stationären Zustandes eine Zeit von nur etwa 4 sec nötig. Durch das Fehlen der

---

Kenntnis genommen hatte, mit einem nach dem gleichen Prinzip gebauten Apparate untersucht, welche maximale Empfindlichkeit zu erreichen war. Weder die eine noch die andere Arbeit ist veröffentlicht worden.

Luft werden alle Störungen, die diese verursachen würde, beseitigt. Das Relais hat deswegen eine sehr große Störungsfreiheit.

Das Thermorelais kann bei allen Messungen Anwendung finden, wo Spiegelablesung möglich ist. Ein Beispiel einer solchen Anwendung werden wir in einer zweiten Arbeit geben.

Die Methode ist auch brauchbar für die Messung einer linearen Verschiebung. Entweder kann man diese direkt mit dem Relais vergrößern, oder man kann durch die Verschiebung eine Drehung hervorrufen lassen und diese mit dem Relais vergrößern und registrieren.

Utrecht, Juni 1925.

Empfindlichkeit und Leistungsfähigkeit eines Galvanometers.

Von **W. J. H. Moll** und **H. C. Burger** in Utrecht.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 1. August 1925.)

Nicht die Empfindlichkeit ist für die Leistungsfähigkeit eines Galvanometers maßgebend, sondern der in Mikrovolt ausgedrückte mittlere Fehler, der bei den Messungen erreichbar ist, zusammen mit der Einstellungszeit des Apparats. Der Betrag des mittleren Fehlers wird durch die Störungen bedingt. — Was die Empfindlichkeit eines Galvanometers betrifft, so läßt sich diese, wie gezeigt wird, auf einfache Weise beliebig steigern. Der Leistungsfähigkeit des Apparats ist dabei durch den mittleren Fehler eine Grenze gesteckt.

Es ist allgemein üblich, ein Galvanometer durch seine *Empfindlichkeit* zu charakterisieren. Für die meisten physikalischen Anwendungen kommt die sogenannte Voltempfindlichkeit in Frage, das heißt der Ausschlag für ein Mikrovolt bei einem Skalenabstand von einem Meter[1]). Fast allgemein ist die Meinung, daß für die Messung der allerschwächsten Effekte nur die Empfindlichkeit des Galvanometers maßgebend sei. Bei den vielen Galvanometerkonstruktionen, die in der Literatur beschrieben sind, wird denn auch hauptsächlich eine Vergrößerung der Empfindlichkeit angestrebt.

Doch ist es einleuchtend, daß der Zweck bei der Konstruktion eines empfindlichen Galvanometers nicht der sein muß, den größtmöglichen Ausschlag für ein Mikrovolt zu bekommen, sondern eine kleinstmögliche elektromotorische Kraft nachweisen zu können. Daß beide Bedingungen nicht identisch sind, hat seinen Grund in der Tatsache, daß der Ausschlag immer mit einem zufälligen Fehler behaftet ist, der die Messung in bestimmter Masse unsicher macht.

Das Mißverständnis, das auf diesem Gebiete besteht, zeigt eine gewisse Analogie mit dem aus der Entwicklungsgeschichte der Mikroskopie bekannten. Jahrelang hat man bei der Konstruktion von Mikroskopen die stärkstmögliche *Vergrößerung* angestrebt, und tatsächlich hat man kolossale Vergrößerungen erreichen können. Später hat man eingesehen,

---

[1]) Daß bei der Wahl eines Galvanometers der Widerstand dem äußeren Widerstand einigermaßen angepaßt sein muß, braucht kaum erwähnt zu werden.

daß nur eine „leere Vergrößerung" erreicht wurde, und daß für die äußerste Leistung des Mikroskops das Auflösungsvermögen maßgebend sei.

Die *Vergrößerung* des Mikroskops ist in dieser Analogie mit der *Empfindlichkeit* des Galvanometers vergleichbar. Für die äußerste Leistung beider Apparate ist zwar starke Vergrößerung bzw. hohe Empfindlichkeit notwendig, aber diese Größen über alle Grenzen zu steigern hat keinen Zweck. Wie beim Mikroskop die Leistungsfähigkeit durch die Beugung des Lichtes begrenzt ist, so bilden für die Leistungsfähigkeit des Galvanometers die Störungen eine Grenze.

Die erreichbare Leistungsfähigkeit eines Mikroskops ist aus der Wellenlänge und der Apertur des Objektivs für jeden Apparat quantitativ berechenbar. Beim analogen Galvanometerproblem liegen die Verhältnisse weit verwickelter. Erstens folgen die Störungen keinen einfachen Gesetzen, zweitens ist die Größe der Störungen ganz von dem Ort abhängig, wo das Galvanometer gebraucht wird. Außerdem sind die Störungen nicht nur im Apparat selbst, sondern auch im äußeren Stromkreis vorhanden. Doch ist die Leistungsfähigkeit des Galvanometers wohl auf direkt meßbare Größen zurückzuführen.

In erster Linie kann die Leistungsfähigkeit beurteilt werden nach *dem in Mikrovolt ausgedrückten mittleren Fehler*, den das Galvanometer an und für sich, am einfachsten bei Kurzschluß, unter den günstigsten Umständen zeigt. Man kann z. B. untersuchen wie das kurzgeschlossene Galvanometer, im Kellergeschoß auf einer Wandkonsole aufgestellt, oder dreidrähtig aufgehängt, während der Nacht auf die übrigbleibenden Störungen reagiert. Man führt dazu eine Reihe von Ablesungen des Nullpunktes aus, in Zeitintervallen, die der Einstellungszeit des Galvanometers gleich sind. Mit Hilfe der bekannten Empfindlichkeit des Galvanometers läßt sich hieraus der mittlere Fehler in Mikrovolt ableiten, den der Apparat im idealen Grenzfalle, das heißt unter den günstigsten Umständen und bei Kurzschluß liefert. Die so gefundene Größe gibt ein sehr brauchbares Kriterium, um die Leistungsfähigkeit des Apparates zu charakterisieren. Wohl wird diese Größe, wenn der Apparat an einem anderen Ort aufgestellt wird, einen anderen und gewöhnlich einen größeren Wert haben, aber man ist doch wenigstens der Größenordnung nach orientiert, was unter guten Umständen zu erreichen ist.

Neben dem genannten Kriterium ist noch eine zweite für die Leistungsfähigkeit des Galvanometers maßgebende Größe zu erwähnen,

deren Bedeutung gewöhnlich unterschätzt wird, nämlich *die Einstellungszeit*. Wir wollen auseinandersetzen, warum man bei kleiner Einstellungszeit des Galvanometers ceteris paribus die Leistungsfähigkeit größer wird.

Wenn ein Galvanometer, das vorher kurzgeschlossen war, in einen Meßkreis eingestellt wird, so wird man im allgemeinen enttäuscht werden. Der Nullpunkt zeigt gewöhnlich eine viel größere Unruhe als zuvor. Insbesondere können bei Galvanometern, deren Leistungsfähigkeit bei Kurzschluß groß ist, beim Gebrauch die äußeren Störungen überwiegend werden. Insoweit die Störungen einen regelmäßigen Verlauf des Nullpunktes verursachen, kann man sie ohne weiteres eliminieren; auch plötzlich auftretenden Schwankungen des Nullpunktes weiß ein erfahrener Beobachter Rechnung zu tragen, und er kann den verschiedenen Einzelmessungen derselben Größe verschiedenes Gewicht zuerkennen. Es bleibt jedoch ein mittlerer Fehler des Resultats übrig, der im allgemeinen größer sein wird als bei Kurzschluß.

Der Betrag dieses mittleren Fehlers wird eine Funktion sein der Zeit, welche für jede Einzelmessung verstreicht. (Deswegen ist auf S. 113 der mittlere Fehler in der Einstellungszeit des Galvanometers als charakteristische Größe definiert worden.) Je nachdem bei der Meßmethode die Amplituden der Störungen von größerer oder kleinerer Periode überwiegen, wird diese Funktion eine andere sein, und über ihren allgemeinen Charakter läßt sich nur wenig aussagen. Für die Praxis der Galvanometrie ist es aber kaum zweifelhaft, daß bei Zunahme der Zeit auch der mittlere Fehler wächst. Erfahrungsgemäß wird ja jeder Physiker die Umstände der Meßmethode so zu wählen suchen, daß die Zeit, in der die zu messende elektromotorische Kraft ihren Endwert erreicht, nicht größer ist als die Einstellungszeit seines Galvanometers. Aus gleichem Grunde wird es in den Fällen, wo die zu messende elektromotorische Kraft schnell ihren Endwert erreicht, vorteilhaft sein, die Zeit für jede Einzelmessung nicht größer zu haben als notwendig ist, das heißt über ein schnell folgendes Galvanometer zu verfügen. Wir dürfen hieraus wohl schließen, daß, um den Einfluß der nicht in Rechnung zu bringenden Schwankungen möglichst klein zu machen, ein schnell folgendes Galvanometer Vorteile bietet.

Die Einstellungsgeschwindigkeit des Galvanometers hat indeß für seine Leistungsfähigkeit noch eine weitere Bedeutung. Ein genügend schnell folgender Apparat gibt die Möglichkeit, viele Störungen aus eigentümlichen Schwankungen des Lichtbildes zu identifizieren. Das

Schließen einer Tür, das Vorbeifahren eines Wagens, Induktionsstöße, Thermokräfte, vagabundierende Ströme usw. geben jede ihre eigenartigen Schwankungen, die nur zu unterscheiden sind, wenn die Einstellungsgeschwindigkeit des Galvanometers nicht zu groß ist. Die Eigenart der Störungen ist besonders deutlich wahrnehmbar, wenn man den Nullpunkt nicht visuell beurteilt, sondern registriert. Besonders bei schnell verlaufenden Störungen, aber auch bei solchen, welche nur dann und wann auftreten, und welche der Aufmerksamkeit des Beobachters entgehen würden, ist die Registriermethode wertvoll. Ist es einmal gelungen, eine Störung zu lokalisieren, so gelingt es oft, sie fortzuschaffen. Schlimmstenfalls ist man sich des Bestehens der Störung bewußt und kann ihr bei der Messung Rechnung tragen.

Die Leistungsfähigkeit eines Galvanometers wird noch aus einem anderen Grunde durch ihre Schnelligkeit erhöht. Bis jetzt haben wir nur jede Einzelmessung für sich betrachtet. Führt man eine Meßreihe aus, so muß man das Problem folgendermaßen stellen. Man hat für eine Meßreihe eine bestimmte Zeit zur Verfügung und kann darin eine Anzahl von Einzelmessungen ausführen, die der Dauer jeder Einzelmessung umgekehrt proportional ist. Der mittlere Fehler des Endresultats ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dieser Anzahl. Der mittlere Fehler einer in gegebener Zeit ausgeführten Meßreihe ist daher der Quadratwurzel der genannten Meßdauer proportional.

Aus dem vorigen geht hervor: Um die Leistungsfähigkeit eines Galvanometers zu charakterisieren, kann man erstens den in Mikrovolt ausgedrückten mittleren Fehler angeben, welchen das Galvanometer in idealen Grenzfällen, z. B. bei Kurzschluß, liefert. Zweitens wird die Leistungsfähigkeit durch die Einstellungszeit des Galvanometers bedingt.

Es ist möglich, die Empfindlichkeit eines Galvanometers durch Anwendung der früher beschriebenen Thermorelais-Methode[1]) *beliebig zu vergrößern.* Das durch den Galvanometerspiegel reflektierte Licht wird dabei nicht visuell beobachtet, sondern es trifft ein Thermoelement spezieller Konstruktion. Der dadurch verursachte Thermostrom wird durch ein Hilfsgalvanometer angezeigt.

Der auf diese Weise erreichbaren Vergrößerung der Empfindlichkeit ist nur durch die Intensität des Lichtes und die Größe des Galvanometerspiegels eine Grenze gesetzt. Prinzipiell ist jede beliebige Ver-

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 109, 1925.

größerung erreichbar. Man könnte ja mit einem zweiten Thermorelais die Ausschläge des zweiten Galvanometers wiederum vergrößern usw. Es besteht auch eine weitere Möglichkeit, die Vergrößerung beliebig zu steigern, und zwar ohne Hilfsgalvanometer. Man kann ja das Galvanometer, das Thermorelais und die zu messende elektromotorische Kraft hintereinander in denselben Kreis schalten und einen Teil des nach der Skale reflektierten Lichtes auf das Relais ablenken. Durch Regelung der Intensität dieses Teiles kann man sich einem labilen Zustande beliebig nähern, wobei die Empfindlichkeit ins Unendliche wächst. Diese einfachste Anwendung der Relaismethode hat leider den Nachteil, daß schon bei mäßiger Vergrößerung die Einstellungszeit unbrauchbar groß wird.

Die zuerst beschriebene Methode mit Relais und einem Hilfsgalvanometer kann schon eine sehr starke (z. B. 100fache), und für die meisten Zwecke ausreichende Vergrößerung der Empfindlichkeit bei einer nur geringen Zunahme der ursprünglichen Einstellungszeit liefern.

Wird diese Vergrößerungsmethode bei einem der gebräuchlichen, sehr empfindlichen Galvanometer angewendet, so sind ungeahnt große Werte der Empfindlichkeit zu erreichen; man erzielt aber *nicht den geringsten Vorteil.* Die Fehler werden ja in demselben Maße wie die Ausschläge vergrößert; der mittlere Fehler in Mikrovolt bleibt also derselbe.

Die Empfindlichkeitsvergrößerung hat nur bei einem Galvanometer Vorteile, dessen Nullpunkt so ruhig ist, daß die unregelmäßigen Schwankungen kleiner sind als der kleinst ablesbare Ausschlag. Dieser Fall tritt bei Galvanometern von großer Leistungsfähigkeit ein, deren Spiegel keine scharfe Abbildung liefern. Eine genaue Ablesung ist in diesem Falle unmöglich. Die Relaismethode gestattet, den Ausschlag stark zu vergrößern und macht außerdem eine scharfe Ablesung möglich. Die Brauchbarkeit der Methode wird nicht wesentlich durch die Qualität des Spiegels des primären Galvanometers beeinträchtigt. Daß hier eine praktische Anwendungsmöglichkeit vorhanden ist, wenn man zur Erreichung großer Geschwindigkeit kleine und dünne Spiegel verwenden will, bedarf keiner Erläuterung.

Aber auch mit den allerbesten Galvanometerspiegeln ist die Ablesbarkeit des Lichtbildes (oder der Skale im Fernrohr) in der Praxis eine beschränkte, und auch in diesem Falle bietet die Methode große Vorteile, vorausgesetzt nur, daß die unregelmäßigen Schwankungen des Nullpunktes klein sind.

Wir haben die Relaismethode angewendet auf ein Drehspulengalvanometer von besonderem Typus, dessen Konstruktion von einem von uns früher beschrieben worden ist[1]). In diesem Galvanometer ist die Spule nicht frei aufgehängt, sondern zwischen zwei Drähten ausgespannt; deswegen wird sie durch Erschütterungen fast gar nicht gestört. Der Apparat hat eine Einstellungszeit von weniger als zwei Sekunden, sein Widerstand beträgt etwa 50 Ohm. Das Galvanometer war auf einer Wandkonsole in einem Zimmer des zweiten Stockes unseres Instituts aufgestellt, im Außenkreis befand sich ein Widerstandskasten, mit dem beliebige elektromotorische Kräfte eingeschaltet werden konnten.

Fig. 1a gibt in natürlicher Größe die Reproduktion einer photographischen Registrierung der Nullinie dieses Apparates während acht Minuten. Zwei Minuten nach Anfang wurden während zehn Sekunden zehn Mikrovolt, vier Minuten später während zehn Sekunden ein Mikrovolt eingeschaltet. Die Leistungsfähigkeit des Galvanometers wird trotz des sehr guten Spiegels durch die Ablesbarkeit der Ausschläge begrenzt, das heißt durch die Unschärfe der registrierten Linie. Der mittlere Fehler der Ablesung ist von der Größenordnung $^1/_{20}$ mm, entsprechend etwa $25 \cdot 10^{-9}$ Volt.

Fig. 1b gibt die Kurve mit fünffacher Vergrößerung mittels Thermorelais und eines Hilfsgalvanometers. Die Ablesung ist noch auf $^1/_{20}$ mm genau, und der mittlere Fehler ist ungefähr $5 \cdot 10^{-9}$ Volt.

Fig. 1c zeigt eine 25fache Empfindlichkeitsvergrößerung. Die registrierte Linie ist nicht mehr glatt, und der Ablesefehler wird größer, sie beträgt im Mittel $^1/_{10}$ mm. Der mittlere Fehler ist etwa $2 \cdot 10^{-9}$ Volt.

Wird die Empfindlichkeit noch mehr vergrößert, so ist der tatsächliche Gewinn nur klein, wie Fig. 1d, eine 100fache Vergrößerung, zeigt. Der mittlere Fehler beträgt jetzt ungefähr $1 \cdot 10^{-9}$ Volt. Weitere Vergrößerung der Empfindlichkeit hat keinen Zweck, weil Ablesungsfehler und Empfindlichkeit in gleichem Maße wachsen und die Leistungsfähigkeit ungeändert bleiben würde.

Daß eine für ein Drehspulengalvanometer so hohe Leistungsfähigkeit erreicht ist, war nur nach Eliminierung verschiedener Störungen möglich, welche aufgedeckt und identifiziert werden konnten, weil das Galvanometer so große Einstellungsgeschwindigkeit hat. Bei Verwendung der Vergrößerungsmethode war die Einstellungszeit merklich größer, und

---

[1]) Proc. Phys. Soc. London **35**, 253, 1923.

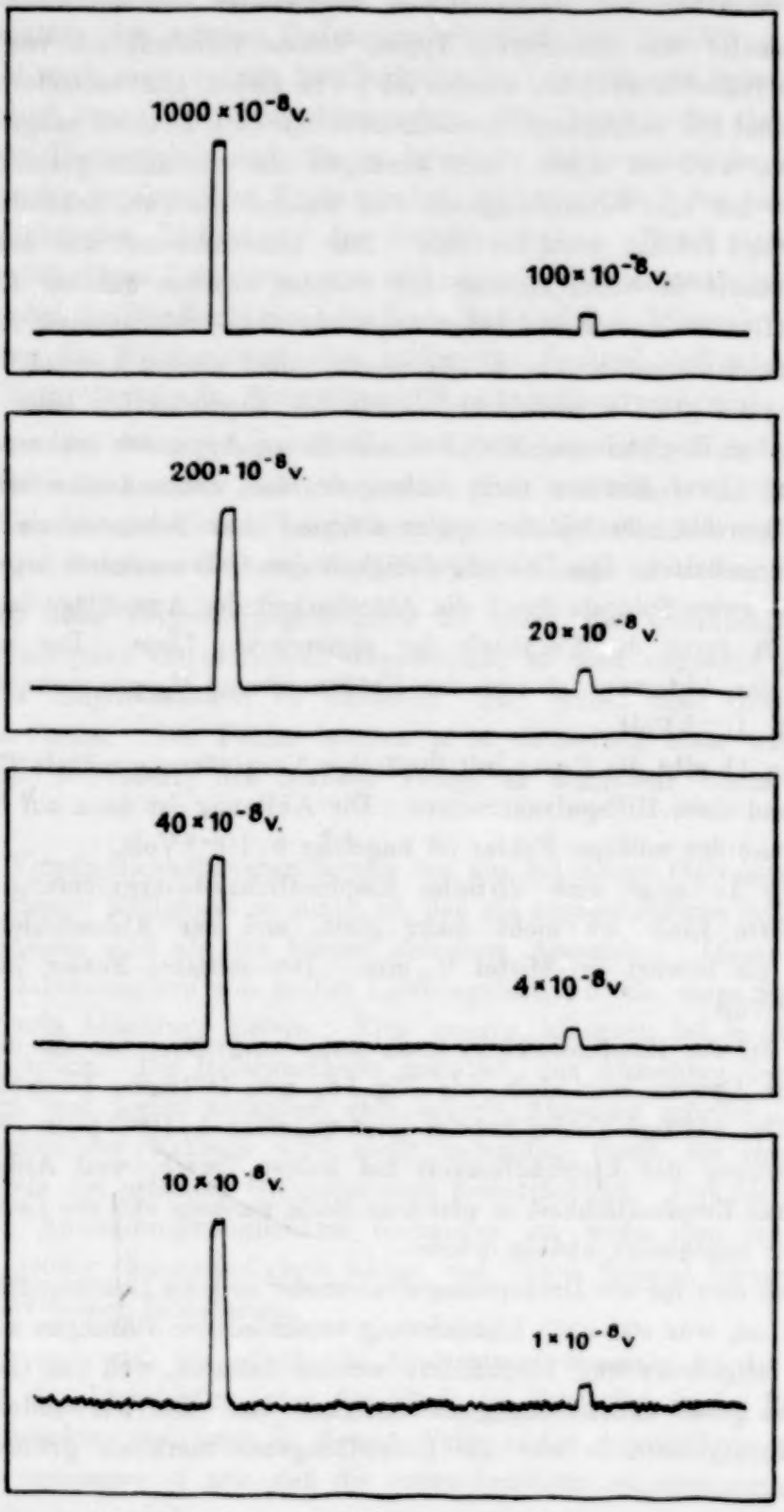

a
1000 × 10⁻⁸ V.
100 × 10⁻⁸ V.
b
200 × 10⁻⁸ V.
20 × 10⁻⁸ V.
c
40 × 10⁻⁸ V.
4 × 10⁻⁸ V
d
10 × 10⁻⁸ V.
1 × 10⁻⁸ V

Fig. 1.

zwar etwa fünf Sekunden. Wie wohl zu erwarten war, wurden Fehler bemerkbar, die früher verborgen blieben. Durch Registrierung des Nullpunktes konnten sie lokalisiert werden.

Die in Fig. 1 d deutlich erkennbare Störung ist der mikroseismischen Bodenunruhe zuzuschreiben. Sie zeigt eine Periode von ungefähr sechs Sekunden und ist nachts ebenso groß wie tagsüber. Daß die langsame Bewegung der Wand eine Drehung des Spiegels verursacht, ist die Folge einer sehr geringen Asymmetrie der Spule. Versuche, diese Asymmetrie noch bedeutend zu verringern und so die Leistungsfähigkeit des Galvanometers noch weiter zu steigern, sind in Vorbereitung.

Utrecht, Juli 1925.

Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen.

Von **E. Perucca** in Turin.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1925.)

1. Einleitung. Die Erscheinungen der Elektrisierung durch Reibung, d. h. der Trennung positiver und negativer Ladungen durch den Kontakt zweier Körper, sind wohlbekannt, aber unter allen möglichen Fällen (Kontakt von Körpern in verschiedenen Aggregatzuständen, Leitern oder Isolatoren) war bisher der Fall der Elektrisierung durch Berührung eines Gases und eines festen Körpers[1]) noch unbekannt.

In der Tat haben einerseits die direkten Versuche nie zu einem positiven Ergebnis geführt, andererseits können einige etwas kompliziertere Erscheinungen, in denen nicht nur der einfache Kontakt fester Körper – Gas in Betracht kommt, nicht dieser Ursache allein zugeschrieben werden. Ich erwähne z. B.: 1. die Elektrisierung in der Armstrongschen Maschine; 2. die manchmal während des Ausflusses von Gasen aus Bomben beobachtete Elektrisierung, welche auch kleine Funken zu erzeugen vermag und im Falle des Wasserstoffs zur Entzündung der Gase führen kann; 3. die Elektrisierung im Falle von Geschützfeuer[2]) usw.

Die von mir ausgeführten Versuche, die ich kurz beschreiben will, haben mich zur Entdeckung eines direkten Falles von Elektriesierung durch Reibung eines festen Körpers und eines Gases geführt. Diese Art von Elektrisierung ist also als experimentell verwirklicht zu betrachten.

2. Vorläufige Betrachtungen. Während des Betriebes einer Volmerschen Quecksilberdampfstrahlpumpe aus Glas beobachtet man ein schönes grünes Leuchten des Quecksilberdampfes, der aus der Austrittsöffnung heraustritt und durch sein starkes Ausströmen das Saugen bewirkt.

Diese Tatsache schien mir mit der anderen wohlbekannten Erscheinung des Leuchtens in einer evakuierten Röhre mit Quecksilber, die man während des Gleitens des Quecksilbers beobachtet, im Zusammenhang zu stehen.

---

[1]) A. Coehn, Ergebn. der exakten Naturwiss. I, S. 188, 1922.

[2]) Nach Verfassers Erfahrungen kann schon ein einziger Mitrailleusenschuß ein mit der isolierten Waffe verbundenes Blattelektrometer bis etwa 1000 Volt negativ aufladen.

Es ist möglich, daß die Trennung der Ladungen durch Reiben des Quecksilberdampfes an dem Glas in der Pumpe ein elektrisches Feld von genügend großer Intensität erzeugen kann, um das Leuchten des Dampfes zu verursachen. Aber man könnte dieselbe Erscheinung, wenn auch mit geringer Wahrscheinlickkeit dadurch zu erklären versuchen, daß man die Elektrisierung durch Berührung der Tröpfchen kondensierten Quecksilbers mit der Glaswand entstanden denkt. Das in dieser Weise hervorgerufene Feld erzeugt dann ein merkliches Leuchten nur an den Stellen, wo der Dampfdruck genügend groß ist, also in der Nähe der Austrittsöffnung.

Um eine entscheidende Lösung des Problems zu finden, habe ich direkte Versuche im Vakuum angestellt, bei denen ein Guß oder Strom von Quecksilberdampf auf eine metallische Wand stürzte. In dieser Weise reduziert sich die Elektrisierung durch den Kontakt von flüssigem Quecksilber und metallischer Wand auf den einfachen Voltaeffekt und ist daher für unsere Zwecke ganz zu vernachlässigen. Es ist zu bemerken, daß ich die Benetzung des Metalles mit Quecksilber zu vermeiden wußte. Dabei benutzte ich für die metallische Wand in den verschiedenen Versuchen Eisen, Nickel und Platin.

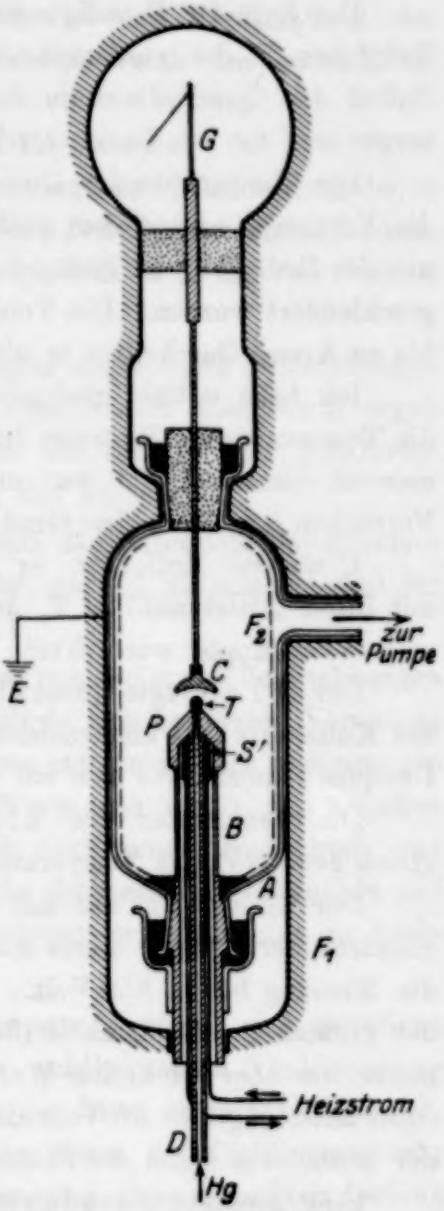


Fig. 1.

3. Die Versuchsanordnnng. *A* (Fig. 1) ist ein Gefäß aus Glas, in dem man mittels einer Kondensationspumpe ein Hochvakuum erzeugte. Den Druck im Vakuum kontrollierte man mittels eines MacLeodschen Manometers. Im allgemeinen war der Druck kleiner als 10^{-5} mm Hg, und sehr häufig war er nicht mehr mit dem MacLeodschen Manometer beobachtbar (also kleiner als 10^{-6} mm Hg). Ein hohler Zylinder *B* aus Eisen diente folgenden Zwecken:

Um das Quecksilber mittels der zentralen Röhrchen D (auch aus Eisen) zur Verdampfung in den Apparat zu leiten. In dieser Weise war jede Ursache einer zufälligen Triboelektrizität ausgeschlossen.

Um ein elektrisches Öfchen S zu erhalten, das für eine genügend rasche Verdampfung von Quecksilber nötig war.

Um das Quecksilber zu erden.

Der Zylinder B endigte in einem Kegel, auf dessen Spitze sich das Tröpfchen T des verdampfenden Quecksilbers befand. Den stetigen Zufluß des Quecksilbers zu dem Tröpfchen T mittels der Röhre D besorgte eine Art von Barometer-Manometer (in der Figur nicht gezeichnet).

Die Temperatur des Quecksilbers wurde in der Art reguliert, daß die Verdampfung mit der größtmöglichen Geschwindigkeit geschah, die nur der Bedingung zu genügen hatte, daß keine Tröpfchen von T hinausgeschleudert wurden. Die Verdampfung war ganz ruhig; es verdampften bis zu 4 mm^3 Quecksilber in einer Minute.

Ich habe mittels geeigneter vorläufiger Versuche festgestellt, daß die Temperatur des Hg unter den obigen Bedingungen, mit einem Thermoelement gemessen, 95° war und sich während der ganzen Reihe von Versuchen nur um einige Grad veränderte.

C war der Kollektor, er hatte die Form einer sphärischen Kappe, mit ihrem Mittelpunkt in T, der Radius war ungefähr 1 cm, der Durchmesser der Kappe war 1,5 cm.

Der an T erzeugte Quecksilberdampf, strömte gegen die untere Fläche des Kollektors und kondensierte sich dort teilweise; der größte Teil des Dampfes kondensierte sich auf den Wänden des Gefäßes A.

Die Temperatur des Kollektors ergab sich bei allen Versuchen gleich etwa 35° (die Temperatur des Zimmers war 20°).

Der Kollektor C war mit einem Blattelektrometer verbunden. Das Elektrometer war mit einem Ablesungsmikroskop versehen und gestattete die Messung bis zu 550 Volt. Die Empfindlichkeit war in dem Gebiet der größten Empfindlichkeit (350 bis 450 Volt) 0,1 Volt. Dies Elektrometer war aber für kleine Werte des Potentials sehr wenig empfindlich (man hatte ungefähr 30 Volt als erstes Intervall der Teilung) auch wegen der besonderen Form der Stütze des Blättchens.

Eine geerdete Faradaysche Metallhülle F_1 schützte den Apparat vor äußeren Störungen. Eine andere Metallhülle F_2 befand sich im Innern des Gefäßes A, um den Nachteil zu vermeiden, daß die Quecksilbertröpfchen, die nach der Verdampfung an den Glaswänden hinabfielen, dadurch eine störende Elektrisierung des Glases erzeugten.

Die Kapazität des Systems CG war nahe 9 cm.

4. Vorläufige Versuche. Diese Versuche waren alle mit dem Kollektor aus Eisen angestellt. Die Isolierung des Elektrometers war sehr gut, wenn das Quecksilber in T kalt war, aber es war nötig, diese Isolierung auch während der Verdampfung zu untersuchen.

Die größte Reinheit und das hohe Vakuum ergaben eine im allgemeinen zuverlässige Isolierung auch während der Verdampfung des Quecksilbers: die Entladung des Elektrometers durch den Quecksilberdampf war genügend langsam.

Diese Versuche führten zu folgenden Ergebnissen:

a) Die Entladungszeit verändert sich unregelmäßig bei verschiedenen Beobachtungen. In allen Fällen wächst die Zerstreuung der Ladungen, wenn man die Verdampfung in T um einige Zeit, z. B. um eine Stunde, verlängert.

b) In allen unter ähnlichen Bedingungen angestellten Betrachtungen (diese Betrachtungen waren unmittelbar nacheinander ausgeführt) ergab sich, daß die Zerstreuung der positiven an das Elektrometer gelieferten Ladungen größer war als die Zerstreuung der negativen.

Es sei τ_+ die Zeit, die für den Abfall des Potentials des Elektrometers von dem Werte V_0 auf V_1 nötig ist, und τ_- die analoge Zeit für den Abfall des Potentials von $-V_0$ auf $-V_1$.

Das Verhältniß τ_-/τ_+ ergab sich schon aus den ersten Beobachtungen als merklich von 1 verschieden und veränderte sich bei diesen Versuchen unregelmäßig von 2 bis 10. Unter besseren experimentellen Bedingungen erreichte dies Verhältnis viel größere Werte; es wurde für negative Ladungen eine praktisch verschwindende Zerstreuung beobachtet, und endlich ist es mir gelungen, einen Zuwachs des negativen Potentials und also eine negative vom Elektrometer aufgenommene Ladung zu beobachten.

Der Unterschied in der Zerstreuung von positiven und negativen Ladungen scheint den Vergleich mit der wohlbekannten Ventilwirkung des Quecksilberlichtbogens mit der Anode aus Eisen zu rechtfertigen, obwohl die obigen Versuchsbedingungen von denen des Lichtbogens sehr verschieden sind. Dennoch hat die Erzeugung einer negativen Ladung im Kollektor-Elektrometersystem mich gezwungen, diese Hypothese zu verwerfen.

Sowohl die Zerstreuung als auch der Zuwachs der Ladung des Elektrometers verschwanden, sobald man das Niveau des Quecksilbers in dem

Röhrchen D erniedrigte und somit die Wirkung des Öfchens und die Verdampfung vermied.

5. Die entscheidenden Ergebnisse für Eisen. Die Möglichkeit eine negative Ladung auf dem Elektrometer zu erzeugen, trieb mich, diese Versuche fortzuführen, um bessere Bedingungen für ihre Erzeugung zu ermitteln.

In dieser Weise gelang es mittels der Verdampfung des Quecksilbers allein, das anfänglich nicht geladene Elektrometer bis auf die Grenzpotentiale 450 bis 550 Volt (immer negative) aufzuladen. Um diese Grenzpotentiale zu erreichen, brauchte man ungefähr eine Stunde. Das höchste erreichte Potential war 560 Volt.

Die maximale Geschwindigkeit, mit der das Potential sich veränderte, war gewiß größer als 10 Volt in der Minute. Doch fand eine so schnelle Veränderung nur bei sehr niedrigen Potentialen statt, also wenn das von mir benutzte Elektrometer keine genaue Messung erlaubte.

Eine Wiederholung dieser Versuche mit einem empfindlicheren Elektrometer würde sehr interessant sein; das Elektrometer von Lindemann würde wegen seiner minimalen Kapazität und großen Empfindlichkeit hierzu besonders geeignet sein. Aber es hätte nicht dem Zweck gedient, den zu erreichen ich mir bei diesen ersten Versuchen vorgenommen hatte: die Grenzpotentiale zu messen.

6. Erörterung der Ergebnisse. Ich beschränke mich darauf, die Versuche, in denen eine Aufladung des Elektrometers vom Potential Null bis auf das negative Grenzpotential beobachtet wurde, zu erörtern.

Das experimentell gefundene Grenzpotential V_L ist in Wirklichkeit nur ein unteres Maß für das erreichbare Grenzpotential: es entspricht einem dynamischen Gleichgewicht zwischen der Ladung, die der Kollektor bekommt, und der Ladung, die er hauptsächlich durch den Quecksilberdampf verliert. Das wirkliche Grenzpotential $|V_0|$ ist also größer als $|V_L|$.

Auf Grund der ausgeführten Versuche[1]) und der Analogie mit anderen wohlbekannten physikalischen Gesetzen folgert man, daß die in der Zeit dt erzeugte Ladung dQ_t, wenn der Kollektor schon das Potential V hat, eine Funktion von V ist, die für positive und sehr große Werte von V sich einem Maximum, für $V = V_0$ asymtotisch der Null nähert. Die folgende Gleichung

$$dQ_t = -k.e^{-\frac{h}{V-V_0}}dt, \qquad (1)$$

[1]) Vgl. z. B. Riecke, Wied. Ann. **3**, 414, 1878; **42**, 46 S, 1891; Graetz, Handb. der Elektr. und des Magn. I, S. 9 ff., 1912.

wo k und h positiv sind, dQ_t aber negativ, stellt die Beobachtungen gut dar.

Gleichzeitig hat man einen Verlust durch Zerstreuung negativer Ladung:

$$dQ_p = m.dt, \tag{2}$$

wo m und dQ_p positiv sind; wir haben die Zerstreuung als von V unabhängig angenommen, da wegen des hohen Wertes von V, der Ionisierungsstrom im Quecksilberdampf als Sättigungsstrom beträchtlich ist.

Also ist die ganze auf dem Elektrometer erzeugte Ladung gleich:

$$dQ = -k.e^{-\frac{l}{V-V_0}}dt + m.dt. \tag{3}$$

Das im Versuch beobachtete Grenzpotential genügt der Bedingung:

$$0 = -k.e^{-\frac{h}{V-V_0}} + m. \tag{4}$$

Hier sind k, h, V_0 und m unbekannt. Wir wollen nun zeigen, wie es möglich ist, den Wert von V_0 zu erhalten.

a) Man lade das Elektrometer auf ein negatives Potential, das (absolut genommen) sicher größer ist als V_0. Dann hat man nur die Zerstreuung zu betrachten. Diese kann man bestimmen mittels der Geschwindigkeit der Entladung des Elektrometers. In dieser Weise findet man m.

b) Man lade das Elektrometer auf ein positives Potential, das größer als das für den Sättigungsstrom im Hg-Dampf zwischen T und C nötige Potential ist. Das Elektrometer entlädt sich durch Zerstreuung und durch die in diesen Versuchen entdeckte negative Elektrisierung. Die so in der Zeit dt gebildete Elektrizität bekommt ihren maximalen Wert, d. h. $-k.dt$; man kann annehmen, daß die durch Zerstreuung verlorene Ladung noch $-m.dt$ sei. Dann hat man in der Zeit dt:

$$dQ = -k.dt - m.dt,$$

m ist bekannt, dt ist leicht zu messen, dQ bestimmt man aus dem Potentialausschlag und der Kapazität des Systems CG. In dieser Weise erhält man k.

c) Endlich ist für $V = 0$ die Zerstreuung Null. Also ist die Geschwindigkeit der Ladung des Elektrometers gleich

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_0 = -k.e^{\frac{h}{V_0}} \tag{5}$$

negativ, weil die erzeugte Ladung negativ ist.

Die zwei Gleichungen (4) und (5) enthalten die zwei Unbekannten h und V_0. Man findet leicht:

$$V_0 = V_L \frac{1}{1 + \frac{\log\left[-\frac{1}{k}\left(\frac{dQ}{dt}\right)_0\right]}{\log \frac{m}{k}}}. \tag{6}$$

Unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen müßte $V_L - V_0$ sicher den Wert von etwa 30 bis 40 Volt erreichen. Aber bevor man quantitative Beobachtungen, die eine Korrektur der experimentell gefundenen Werte des Grenzpotentials gestatten, ausführt, muß man dafür sorgen, daß alle Versuchsbedingungen, insbesondere die Zerstreuung, reproduzierbar seien.

Für die Zwecke dieser Arbeit genügt es, die Erzeugung einer elektrischen Ladung, die den Kollektor auf 500 Volt bringt, festgestellt zu haben.

Über den Ursprung dieser Elektrisierung kann man folgende Annahme machen:

1. Sie kann durch Elektronenemission aus dem Quecksilber verursacht sein;

2. oder durch die Emission von negativen Ionen aus dem Quecksilber;

3. oder sie ist dem triboelektrischen Effekt (Berührungselektrizität) bei dem Kontakt Eisen – Quecksilberdampf zuzuschreiben.

Die ersten zwei Annahmen sind nicht wahrscheinlich.

Ein Thermoioneneffekt des Quecksilbers bei 100° scheint unmöglich, weil das „Intrinsicpotential" des Quecksilbers äußerst klein sein müßte, was im Widerspruch mit verschiedenen indirekten Bestimmungen dieses Potentials steht [lichtelektrischer Effekt, das Verhalten von Quecksilber im Volta-Effekt und auch, nach Frenkel[1]), der Wert der Oberflächenspannung des Quecksilbers].

Aber es wäre besonders schwer anzunehmen, daß die durch den Richardsoneffekt erzeugten Elektronen ein „Stoppingpotential" brauchten, das, wenn es auch möglicherweise kleiner als das experimentell gefundene Grenzpotential wäre, doch immer den Wert von einigen hundert Volt hätte.

In der Tat könnte man annehmen, daß die hypothetischen von Hg ausgeschleuderten Elektronen nicht nur durch ihre Anfangsgeschwindig-

---

[1]) Phil. Mag. **33**, 311, 1917.

keit, sondern auch durch den strömenden Quecksilberdampf auf den Kollektor getrieben seien.

Die Wirkung eines solchen Stromes auf ein Elektron oder auch auf ein Atomion von Hg kann man leicht berechnen. Es sei m die Masse des Quecksilberdampfes, die auf die Oberfläche von 1 cm² in einer Sekunde auftrifft (Fig. 2); v sei die mittlere Geschwindigkeit der Molekeln des Quecksilbers bei 120°, so ist $2mv$ der Druck, den der Hg-Strom auf eine zu v normale Oberfläche höchstens ausübt. Wenn dS die Fläche eines Elektrons oder auch eines Atomions von Hg und e seine Ladung ist, so ist die Kraft auf ein solches Ion gleich $2mv.dS$, und diese Kraft kann die Wirkung eines Feldes von der Intensität H neutralisieren, die durch folgende Gleichung bestimmt ist:

Fig. 2.

$$He = 2mv.dS;$$

in unserem Falle: $m = 0{,}025$ g; $v = 23000$ cm/sec; $e = 4{,}8 . 10^{-10}$ CGS

$$dS \leqslant 6 . 10^{-16} \text{ cm}^2; \text{ also } H \leqslant 0{,}4 \text{ Volt/cm}.$$

Wir folgern daraus daß die Annahme einer Elektronenemission unwahrscheinlich ist.

Aus fast denselben Gründen müssen wir auch die Annahme verwerfen, daß es sich um eine Emission während der Verdampfung von negativ geladenen Quecksilberatomen handelt.

Wenn man auch die negativen Ergebnisse aller Versuche, eine Elektrisierung durch Verdampfung[1]) festzustellen, außer acht läßt, muß

---

[1]) S. z. B. Pochettino und Sella, Rend. Linc. **9** [2], 3, 1900; Gallarotti, ebenda **17** [2], 709, 1908; und auch die vor kurzem erschienene Arbeit von Kähler und Dorno, Ann. der Phys. **77**, 79, 1925.

Der Verfasser will mithin nicht die Möglichkeit ausschließen, daß der Dampf, der aus einer geladenen Flüssigkeit verdampft, elektrische Ladungen enthalte, aber wahrscheinlich wird es nur dann in merklicher Weise der Fall sein, wenn das Feld an der Oberfläche so groß ist, daß die Oberflächenspannung weit überwunden wird, die Flüssigkeit in elektrisierte Tröpfchen zerfällt und eine regelmäßige Verdampfung verhindert ist. Ein elektrisiertes und im Raume isoliertes Tröpfchen, wie z. B. eines der Tröpfchen in einem Millikankondensator, verliert während der Verdampfung neutrale Molekeln und erzeugt in seiner Umgebung ein immer größeres Feld. Wenn die elekrostatische Spannung die Oberflächenspannung überwindet, so zerfällt das Tröpfchen in mehrere Teile. Es ist interessant zu bemerken, daß die negativ geladenen Tröpfchen sich auf molekulare Dimensionen reduzieren müssen, um ein Feld zu erzeugen, das das „intrinsic potential" zu überwinden vermag, und also negativ geladene Molekeln herausreißen kann. Mit anderen Worten, die Verdampfung kann nur dann zum Verlust der Ladung führen, wenn das verdampfende Tröpfchen nach einigen Zertrümmerungen schon

man doch erwägen, daß es sich in unserem Falle um eine Emission des elektrisierten Dampfes auch in Abwesenheit eines äußeren Feldes oder auch in Anwesenheit eines entgegengesetzten Feldes handelt. Im übrigen, wenn man nur den Fall der Emission negativer Ladungen betrachtet, den einzigen, der uns hier interessiert, so gelten alle Einwände, die wir gegen die erste Annahme gemacht haben, auch in diesem Falle.

Betrachten wir die dritte Annahme, d. h., daß es sich um einen Reibungseffekt handelt.

Man sieht sofort, daß die gegen die beiden ersten Hypothesen gemachten Einwände hiergegen nicht anwendbar sind; die Größenordnung des Potentials des Kollektors ist sogar viel kleiner als das, das man in den gewöhnlichen triboelektrischen Erscheinungen beobachtet.

Fig. 3.

Es ist auch leicht, Versuche zu ersinnen, die zur Prüfung dieser Hypothese dienen:

Ein transversales elektrisches Feld zwischen T und C (Fig. 3), das die im Quecksilberdampf eventuell verhandenen elektrischen Ladungen auffangen kann, soll keinen Einfluß auf die Elektrisierung durch Reibung von Quecksilberdampf an dem Kollektor C haben.

Der beobachtete Effekt muß, wenn er triboelektrischen Ursprungs ist, von der Natur des Metalls des Kollektors C abhängen.

7. Versuche mit einem transversalen Feld. Man benutzte den Apparat von Fig. 1, ergänzt durch zwei zwischen C und T eingeschaltete Elektroden (Fig. 3). Man könnte voraussehen, daß eine Spannung von einigen hundert Volt zwischen L_1 und L_2 imstande wäre, die eventuellen von T mit dem Dampf emittierten Ladungen zu entfernen und, in diesem Fall, die Aufladung des Elektrometers wenigstens zum Teil zu verhindern.

Es wurden Elektroden von verschiedenen Formen ausprobiert, aber auch wenn die Elektroden und das Rohr B geerdet waren, konnte man keine sichere Spur der Elektrisierung des Elektrometers finden. Endlich

---

den Charakter eines Gasions (sei es auch eines großen Ions) hat. Man gelangt zu demselben Ergebnis, wenn man die folgende Frage zu beantworten sucht: das Tröpfchen enthalte nur zwei elementare Ladungen, wie groß muß sein Radius sein, damit die elektrostatische Abstoßung zwischen ihnen die Oberflächenspannung überwinden könne und also das Tröpfchen in zwei Teile zersprenge?

konnte man mit Elektroden aus zwei Drähten, die wie in Fig. 3 gebogen und in Form eines Blättchens gedrückt waren und welche sehr nahe an dem Quecksilberdampfstrom angeordnet waren, die Aufladung des Elektrometers wiederholt beobachten.

Das erreichte Potential war aber immer etwas niedrig (Maximum 250 Volt), und das Vorzeichen war immer positiv.

Eine Potentialdifferenz von 200 Volt zwischen L_1 und L_2 (L_1 auf 100 Volt, L_2 auf — 100 Volt geladen, T geerdet) hatte keinen Einfluß auf die Erscheinung.

Mit diesem Versuch konnte man also nicht die erwartete einfache Prüfung für oder gegen die Annahme eines triboelektrischen Ursprungs der Erscheinung durchführen. Die Ergebnisse können aber als indirekte Stützen der letzten Annahme dienen:

a) Da man sich vorstellen kann, daß die positive Ladung des Elektrometers durch den Quecksilberdampf auf den Kollektor übertragen sei, der durch Reibung gegen die Elektroden positiv geladen ist;

b) Da die positive Aufladung des Elektrometers von dem transversalen Feld zwischen L_1 und L_2 unabhängig ist.

8. Versuche mit einem Kollektor aus Platin und Nickel. Es wurden Kollektoren von derselben Form und Dimensionen benutzt wie früher. Die untere Fläche war aus Platinblech hergestellt, oder elektrolytisch, oder durch kathodische Zerstäubung platiniert. In allen Fällen hatte man eine kräftige Adhäsion von Quecksilber, das sich auf dem Platin kondensierte, in der Weise, daß nach kurzer Zeit die untere Fläche zum größten Teil vom Quecksilber bedeckt war.

Trotzdem ist es gelungen, die Elektrisierung des Kollektors in allen drei Fällen zu beobachten; diese war immer negativ und führte zu Grenzpotentialen von 250 bis 300 Volt. Diese Werte muß man als von derselben Größenordnung mit denen der Versuche mit Eisen ansehen, aber sie fallen gewiß nicht mit ihnen zusammen.

Noch überzeugender sind die Versuche mit dem elektrolytisch vernickelten Kollektor. Es wurde keine Spur von Elektrisierung beobachtet (abgesehen von 20 bis 30 Volt) und auch keine sichere Differenz zwischen den Geschwindigkeiten der durch das Elektrometer angezeigten Zerstreuung der Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen.

Diese Ergebnisse lassen keinen Zweifel über den triboelektrischen Ursprung der Erscheinung: Elektrisierung durch Kontakt Quecksilber –Kollektor.

9. Schluß. Es ist die Existenz einer neuen Art von Elektrisierung festgestellt, doch bleiben noch viele Fragen zu beantworten.

Indessen erschwert die schon oben angedeutete Unmöglichkeit die Versuchsbedingungen exakt zu wiederholen, weitere Beobachtungen, die schon ihrer Natur nach nicht einfach sind.

So wurde z. B. kein Unterschied in der Erscheinung mit Kollektoren von Eisen verschiedener Form oder in verschiedenem Abstand von T (von 4 bis 10 mm) beobachtet. Aber mit einem kleinen Kollektor C von nur 5 mm Durchmesser war es unmöglich, eine Elektrisierung zu erzeugen.

Auch erhielt man nichts Neues wenn man die Temperatur des Quecksilbers in T zwischen den Grenzen veränderte, die durch die Bedingungen, daß eine merkliche Verdampfung stattfindet, und keine flüssigen Tröpfchen ausgeschleudert würden, bestimmt waren.

Dennoch glaubt der Verfasser schon jetzt behaupten zu können, daß eine Art von Ermüdung in der Erscheinung existiert in dem Sinne, daß, nachdem der Kollektor sich während vieler Tage im hohen Vakuum befand und dann während vieler Stunden der Wirkung des Quecksilberdampfstromes ausgesetzt wurde, er sich nicht mit derselben Geschwindigkeit auflädt wie früher.

Endlich will Verfasser, obwohl die obige Erklärung der Erscheinung ihm die annehmbarste und zuverlässigste zu sein scheint, nicht ausschließen, daß weitere Untersuchungen sie modifizieren könnten.

Es ist indessen, welches auch die Erklärung sein mag, eine neue und bemerkenswerte Art der Elektrisierung festgestellt.

Turin, Laboratorio di Fisica della R. Scuola di Ingegneria, Juli 1925.

Absolute Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen.

Von **J. Friese** und **E. Waetzmann** in Breslau.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 2. August 1925.)

Im Druckbauch einer stehenden Schallwelle wird mit linearem Widerstandsthermometer und Röhrenverstärker die Temperaturamplitude und damit die Schallintensität gemessen. Gleichzeitig wird die Temperaturamplitude aus der mit dem Wienschen Membranmanometer gemessenen Druckamplitude berechnet. In dem gemessenen Frequenzbereich von 400 bis 1000 Hertz ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung.

§ 1. Fragestellung. In dieser Zeitschrift **29**, 110 ff, 1924, Heft 2 haben wir über „Relative Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen" mit Hilfe des Widerstandsthermometers (W. Th.) berichtet. Nachdem in dieser Arbeit die Verwendbarkeit einer aus W. Th. und Röhrenverstärker bestehenden Anordnung zur relativen Messung der Temperaturamplitude (T. A.) in einer stehenden Schallwelle nachgewiesen war, war es unser Ziel, auch absolute Messungen der T. A. im Druckbauch einer stehenden Schallwelle auszuführen und dadurch die Schallintensität zu bestimmen. Hierzu war die Lösung folgender Teilaufgaben notwendig:

1. Die T. A. des W. Th. ist absolut zu messen; dies erfordert, wie in § 2 gezeigt wird, die Messung einer Wechselspannung von relativ kleiner Amplitude. Da bei der Messung kleiner Wechselspannungen große Fehler durch die gegenseitige induktive und namentlich kapazitive Beeinflussung der einzelnen Teile der Versuchsanordnung entstehen können, so sollte zugleich diesem Punkte besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

2. Die T. A. des W. Th. ist infolge seiner Trägheit nur ein Bruchteil der T. A. der Luft. Um aus der T. A. des W. Th. die T. A der Luft berechnen zu können, ist die Kenntnis des Verhältnisses V der T. A. des W. Th. zur T. A. der Luft notwendig. Wir haben diese Berechnung für den Fall des aus Draht von kreisförmigem Querschnitt bestehenden W. Th. durchgeführt und in dieser Zeitschrift **31**, 50 ff., 1925, Heft 1/4 veröffentlicht. Die dort wiedergegebene Tabelle enthält die Zahlenwerte von V für ein aus Pt bestehendes W. Th. in Abhängigkeit von Drahtradius und Frequenz.

3. Zur Kontrolle der mit dem W. Th. erhaltenen Werte für die T. A. der Luft sollte gleichzeitig eine Messung der T. A. der Luft nach einer anderen Methode erfolgen. Wir haben zu diesem Zwecke mit dem

Wienschen Membranmanometer die Druckamplitude am Orte des W. Th. gemessen, aus der sich in einfacher Weise die T. A. berechnen läßt.

§ 2. Die absolute Messung der T. A. des W. Th. a) Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die gleiche wie bei unserer ersten Arbeit. Die stehende Schallwelle wurde durch ein von einem Röhrengenerator betriebenes Telephon in einem Glasrohr erzeugt, das durch einen Auszug abgestimmt werden konnte. Das dem Telephon abgewandte Ende des Rohres war durch eine hölzerne Dackung verschlossen. Das W. Th. war in etwa 3 mm Abstand von der Dackung so angebracht, daß der Widerstandsdraht horizontal lag. Es bildete einen Zweig einer Wheatstoneschen Brückenanordnung, deren Meßinstrument durch die Primärwicklung des Anfangsübertragers eines Vierröhrenverstärkers älterer Konstruktion ersetzt war. Zur Messung der verstärkten Wechselströme diente ein Spiegelelektrodynamometer von Siemens u. Halske mit einer Empfindlichkeit von rund $3 \cdot 10^{-5}$ Amp. pro Skalenteil. Die an die Brücke angelegte Gleichspannung betrug rund 2 Volt; die dadurch erzeugte Temperaturerhöhung des W. Th. lag je nach dem Widerstande desselben zwischen 5° und 15° C.

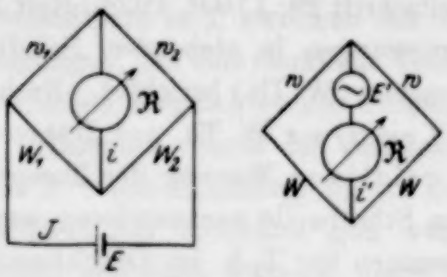


Fig. 1a und b.

Die Widerstände wurden so abgeglichen, daß bei nicht erregter Schallschwingung die Brücke stromlos war. Die Stärke des bei erregter Schallschwingung die Brücke durchfließenden Wechselstromes ergibt sich dann durch folgende Rechnung:

Bezeichnen (Fig. 1a) W_1, W_2, w_1 w_2 die vier Widerstände der Brückenschaltung, $\Re$ den Widerstand der Brücke, J den Gleichstrom im unverzweigten Teile der Schaltung, E die EMK der Stromquelle, so ergibt sich für den Strom i in der Brücke $\Re$:

$$i = J \frac{W_1 w_2 - W_2 w_1}{\Re (W_1 + W_2 + w_1 + w_2) + (W_1 + w_1)(W_2 + w_2)}. \qquad (1)$$

Die Schaltung sei in der Weise hergestellt, daß W_1 und W_2 zwei feste Verzweigungswiderstände von gleicher Größe W sind. w_1 ist der Widerstand des W. Th. und w_2 der Vergleichswiderstand, dessen Größe bei nicht erregter Schallschwingung gleich w_1 ist.

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes des W. Th. werde geschrieben:

$$w_1 = w_0 (1 + \alpha u),$$

wo w_0 den Widerstand bei 0° C, α den Temperaturkoeffizienten und u die Temperatur des W. Th. bedeuten. Setzt man u in der Form an

$$u = u_0 + A e^{i\nu t},$$

so ist

$$w_1 = w + w_0 \alpha A e^{i\nu t}, \tag{2}$$

wo

$$w = w_0(1 + \alpha u_0) = w_2$$

der Widerstand des W. Th. bei $u = u_0$, d. h. bei nicht erregter Schwingung ist. Durch Einsetzen von (2) in (1) ergibt sich unter Berücksichtigung, daß

$$J = E \frac{W + w}{2 W w}$$

ist.

$$i = -E \frac{w_0 \alpha A e^{i\nu t}}{4 w \left[\Re + \frac{W + w}{2} + \frac{1}{2} w_0 \alpha A e^{i\nu t} \left(\frac{\Re}{W + w} + 1\right)\right]}. \tag{3}$$

Da bei der Kleinheit der T. A. $\frac{1}{2} w_0 \alpha A \left(\frac{\Re}{W + w} + 1\right)$ gegenüber $\Re + \frac{W + w}{2}$ zu vernachlässigen ist (d. h. die Amplituden der durch das W. Th. erzeugten Oberschwingungen sind klein gegen die Amplitude der Grundschwingung), so wird (3):

$$i = -E \frac{w_0 \alpha A e^{i\nu t}}{4 w \left(\Re + \frac{W + w}{2}\right)}. \tag{4}$$

Ersetzt man die Anordnung der Fig. 1a durch die in Fig. 1b dargestellte, wo E' eine Wechselspannung von der Form

$$E' = E_0 e^{i\nu t}$$

darstellt, so ist der Strom in $\Re$

$$i' = \frac{E_0 e^{i\nu t}}{\Re + \frac{W + w}{2}}.$$

Ändert man die Amplitude E_0 so lange, bis der Ausschlag am Dynamometer der gleiche ist wie bei der Schaltung der Fig. 1a, d. h. bis $|i| = |i'|$ ist, so besteht zwischen A und E_0 die Beziehung:

$$A = \frac{4 E_0 w}{E w_0 \alpha}.$$

Da w, w_0, α und E durch Gleichstrommessungen zu ermitteln sind, ist die Messung der T. A. des W. Th. auf die Messung der Wechsel-

spannungsamplitude E_0 zurückgeführt. Aus A kann dann mit Hilfe des in § 1 erwähnten Verhältnisses V die T. A. U der Luft berechnet werden:

$$U = \frac{A}{V}.$$

b) Die Herstellung der zur Messung von A benötigten Wechselspannung E_0 geschah mittels der in Fig. 2 dargestellten Anordnung. *R.G.* ist der Röhrengenerator, der den Strom für das die stehende Schwingung erzeugende Telephon T liefert, *W.Br.* ist die Wheatstonesche Brücke. W, W sind zwei Verzweigungswiderstände von je 100 Ohm, *W.Th.* ist das in der Dackung des Schallrohres befindliche Widerstandsthermometer, w der Vergleichswiderstand, *A.Tr.* der Anfangsübertrager des Verstärkers.

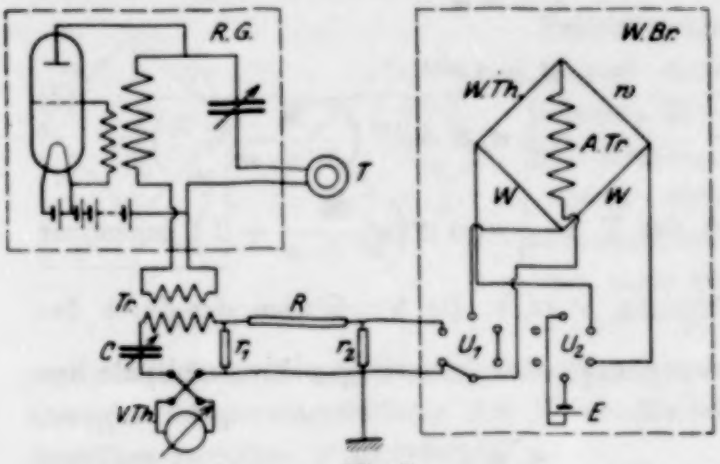


Fig. 2.

Zur Herstellung der Vergleichsspannung E_0 ist in den Schwingungskreis ein Übertrager *Tr.* eingeschaltet, dessen Sekundärseite durch den Kondensator C auf Resonanz abgestimmt werden kann. Ferner liegen auf der Sekundärseite von *Tr.* ein Widerstand r_1 von 1 Ohm und ein Vakuumthermoelement *V.Th.* mit Gleichstromgalvanometer zur Messung des Stromes i auf der Sekundärseite.

Von r_1 wird über einen festen Widerstand r_2 von 0,5 Ohm und einen veränderlichen Widerstand R abgezweigt. Die an r_2 anliegende Spannung wird als Vergleichsspannung E_0 benutzt. Für ihre Amplitude ergibt sich, wenn $R \gg r_1$ und r_2 ist,

$$E_0 = \frac{r_1 r_2 i}{R}.$$

Zur raschen Ausführung der Messung von A mit Hilfe von E_0 sind zwei Wippen U_1 und U_2 vorhanden, mit denen der Übergang von der Schaltung der Fig. 1a zu der Schaltung der Fig. 1b vollzogen wird.

Bei der Messung der kleinen, durch das W. Th. erzeugten Wechselspannungen — ihre Amplitude betrug $3 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-4} Volt — waren eine

Reihe von Vorsichtsmaßnahmen zu treffen, um eine Verfälschung durch fremde Störspannungen zu vermeiden. Diese Störspannungen haben zwei Ursachen:

Erstens induzieren die Streufelder der Selbstinduktion des Röhrengenerators und des Telephonmagnets auf die Meßanordnung. Um diese Einflüsse möglichst auszuschalten, war der Schwingungskreis in etwa 8 m Entfernung von der eigentlichen Meßanordnung aufgestellt. Ferner waren einerseits der Generator, andererseits ein Teil der Meßanordnung, d. h. die Wheatstonesche Brücke mit Ausnahme des W. Th. und der Verstärker einschließlich der Batterien in Eisenkästen untergebracht, die in Fig. 2 durch gestrichelte Linien angedeutet sind. Sämtliche Leitungen waren bifilar und verdrillt geführt.

Die zweite Ursache für die Störspannungen liegt in der Erdkapazität und der gegenseitigen Kapazität der einzelnen Teile der Anordnung, namentlich in der großen Erdkapazität der Heiz- und Anodenbatterien von Generator und Verstärker.

Um die dadurch bedingten Störströme nach Möglichkeit zu beseitigen, war die Anordnung nach den von Möller und Schrader[1]) angegebenen Gesichtspunkten aufgebaut. Das Wesentliche dieser Anordnung besteht darin, daß man die Vergleichsspannung dem Röhrengenerator nicht durch direkte Abzweigung, sondern über einen Transformator *Tr.* entnimmt, wodurch infolge der kleinen gegenseitigen Kapazität der Wicklungen in den Weg der Störströme ein hoher Wechselstromwiderstand eingeschaltet wird. Außerdem ist der Übertrager an eine Stelle des Schwingungskreises zu legen, die eine geringe Potentialdifferenz gegenüber Heiz- und Anodenbatterie besitzt. Um die gegenseitige Kapazität der Wicklungen des Übertragers möglichst klein zu halten, benutzten wir einen Transformator mit möglichst loser Kopplung. Die aus wenigen Windungen bestehende Primärspule besaß eine Länge von 7 cm und einen Durchmesser von 20 cm. Die Sekundärspule, ein Selbstinduktionsnormal von 0,2 H hatte eine Länge von 2,5 cm und einen Durchmesser von 10 cm. Der Abstand der Spulenmittelpunkte betrug etwa 12 cm. Infolge der Resonanzabstimmung mit Hilfe des Kondensators C konnte der Strom auf der Sekundärseite des Übertragers gemessen werden, wodurch die umständliche Eichung des Möller-Schraderschen „Zweispulenapparats“ vermieden wurde. Wesentlich für die Herabsetsung der Störströme war eine Erdung, für die als günstigste Stelle der Widerstand r_2 gefunden wurde.

---

[1]) H. G. Möller und E. Schrader, Jahrb. f. drahtl. Telegr. **22**, 56, 1923.

Zur Prüfung der Störungsfreiheit haben wir zunächst, gemäß dem Vorschlag von Pirani[1]), folgende Kriterien benutzt, bei deren Anwendung das am Endübertrager liegende Wechselstrominstrument bei einwandfreiem Arbeiten der Anordnung keinen Strom anzeigen darf:

1. r_1 wird kurzgeschlossen;
2. die Verbindungen zwischen r_1 und r_2 werden einzeln gelöst;
3. r_2 wird kurzgeschlossen;
4. der Verstärker wird einpolig an r_2 gelegt.

Wir konnten bei Anwendung dieser Kriterien am Spiegelelektrodynamometer keinen Strom wahrnehmen; ein Telephon am Endübertrager gab noch einen ganz schwachen Ton.

Ferner haben wir folgendes Kriterium angewandt: Die Phase der Vergleichsspannung wird geändert, wenn die Verbindungen zwischen r_1 und r_2 vertauscht werden, während die Phase der Störspannungen dabei ungeändert bleibt. Also muß sich beim Vertauschen der Zuleitungen der Ausschlag des Dynamometers ändern, falls merkliche Störströme vorhanden sind. Dieses Prüfmittel scheint uns besonders wichtig zu sein, da die Änderung des Ausschlags eine Abschätzung der Größe der Störspannungen erlaubt.

Wir glauben, daß bei unserer Anordnung die Störspannungen nicht mehr als 1 Proz. der zu messenden Spannungen betragen haben.

§ 3. Das Widerstandsthermometer. Das W.Th. wurde aus Pt-Wollastondraht von rund $4 \cdot 10^{-4}$ cm Durchmesser hergestellt und besaß eine Länge von 20 mm. Der von seiner Silberhülle befreite Draht wurde an zwei auf einem Träger aus Fiber befestigte Metallzylinder von 5 mm Länge und 2 mm Durchmesser, die zur Stromzuführung dienten, angelötet. Zur Beurteilung der Güte der Lötstellen boten die Größe des Widerstandes und des Temperaturkoeffizienten Anhaltspunkte.

Die Silberhülle wurde ursprünglich durch Auflösen in konzentrierter Salpetersäure von 70° C entfernt. Die Betrachtung unter dem Mikroskop zeigte aber, daß der Draht auf großen Stücken seiner Länge mit einem schwammigen Überzug behaftet war, so daß keine einwandfreie Messung der Dicke (s. weiter unten) ausgeführt werden konnte. Auch durch Waschen mit Wasser und Alkohol und nachheriges Glühen war eine Entfernung des Überzuges nicht möglich. Eine gewisse Verbesserung erzielten wir durch Auflösen der Silberschicht in stark verdünnter Salpetersäure bei etwa 30° C. Wirklich einwandfreie Drähte wurden jedoch

[1]) M. Pirani, ebenda **16**, 2, 1920.

nur bei elektrolytischer Entfernung des Silbers in Kaliumsilbercyanidlösung unter Benutzung geringer Stromdichten erzielt. Die so behandelten Drähte waren frei von jeder Verunreinigung.

Zur Berechnung des Wertes V muß der Radius des Drahtes bekannt sein. Wir haben bei unseren ersten Messungen die Angaben der Firmen für die Berechnung von V benutzt, wurden aber bald durch starke Abweichungen zwischen den mit dem W. Th. erhaltenen Werten der T. A. und den mit dem Membranmanometer gemessenen darauf aufmerksam, daß diesen Angaben nur orientierender Wert zukommt. Wir haben bei unseren endgültigen Messungen stets den Durchmesser des Drahtes bestimmt, indem wir am Schluß der Meßreihe das W. Th. zerstörten, den Draht auf einen Objektträger brachten und seine Dicke unter dem Mikroskop an etwa 20 bis 30 Stellen mit dem Okularschraubmikrometer bei 420- bzw. 840facher Vergrößerung ausmaßen. Hierbei zeigten sich je nach der Herkunft des Drahtmaterials auch bei Drähten, die von Verunreinigungen frei waren, starke Schwankungen im Durchmesser, die bis zu 100 Proz. betrugen, so daß auch diese Drähte nicht zu verwenden waren. Wirklich einwandfreies Material, bei dem die Schwankungen des Durchmessers maximal 10 Proz. betrugen, erhielten wir von der Firma Hartmann u. Braun.

Die Messung des Temperaturkoeffizienten geschah in der Weise, daß das W. Th. zusammen mit einem empfindlichen Quecksilberthermometer in ein Glasgefäß gebracht und dieses in ein Wasserbad eingesetzt wurde, das durch elektrische Heizung auf beliebige Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 50° C gebracht werden konnte. Der Widerstand des W. Th. wurde bei etwa fünf verschiedenen Temperaturen gemessen und die so erhaltenen Werte nach der Methode der kleinsten Quadrate durch eine Gerade von der Form

$$w = w_0(1 + \alpha u)$$

dargestellt, aus der die für die Berechnung von A notwendigen Werte von w_0 und α entnommen wurden. Die Werte des Temperaturkoeffizienten zeigten je nach dem verwendeten Material und der Art der Vorbehandlung starke Unterschiede. Diese Fragen werden in anderem Zusammenhang im hiesigen Institut weiter untersucht.

§ 4. Das Wiensche Membranmanometer. Zur Kontrolle der mit dem W. Th. erhaltenen Werte der T. A. der Luft standen diejenigen Methoden zur Schallintensitätsmessung zur Verfügung, die eine Messung der Schallintensität im Druckbauch einer stehenden Schallwelle gestatten.

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß die von Altberg angegebene Methode des auf eine feste Wand ausgeübten „Schalldruckes" bei unserer Versuchsanordnung nicht gut durchführbar war, verwendeten wir das Wiensche Membranmanometer. Es bestand aus einer in der Ebene der Dackung liegenden Glasplatte P (Fig. 3) von 28 mm Durchmesser und etwa 0,06 bis 0,08 mm Dicke, die zwischen Metallplatten M_1, M_2 unter Zwischenlegung von Gummiringen so eingeklemmt wurde, daß ein freier Durchmesser von 20 mm verblieb. Mit anderem Material, z. B. Glimmerplatten, hatten sich Schwierigkeiten ergeben.

Für die Messung mit dem Membranmanometer ist es prinzipiell von Vorteil, die tiefste Eigenfrequenz der Platte mehrere Oktaven über die höchste zu messende Frequenz zu legen. Damit ist jedoch eine starke Herabminderung der Empfindlichkeit verbunden. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit durch Anwendung einer Hebelübertragung für den Ablesespiegel erwies sich als nicht angängig, da hierbei vollkommen unübersehbare Resonanzschwingungen des Übertragungssystems auftraten. Der Spiegel wurde deshalb direkt auf die Glasplatte gekittet, wodurch wir allerdings, um genügende Empfindlichkeit zu bekommen, gezwungen waren, Platten zu verwenden, deren tiefste Eigenschwingung um etwa eine halbe bis eine Oktave oberhalb der höchsten von uns gemessenen Frequenz lagen. Deshalb mußte an den Ausschlägen der Membran eine Korrektur angebracht werden, die sich in folgender Weise ergibt:

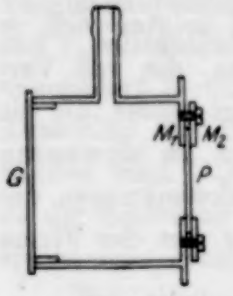


Fig. 3.

Ist α_ν der halbe Ausschlag des Lichtzeigers bei der Frequenz ν der Schallwelle, P die Druckamplitude der Schallwelle, ν_0 die Eigenfrequenz der Platte und c eine Konstante, so ist

$$\alpha_\nu = c \frac{P}{\nu_0^2 - \nu^2},$$

wenn die Dämpfung der Platte vernachlässigt wird. Setzt man die Platte einem statischen Drucke P aus, so ist der entsprechende Ausschlag

$$\alpha_0 = c \frac{P}{\nu_0^2},$$

mithin

$$\alpha_0 = \left[1 - \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2\right] \alpha_\nu.$$

Hat man durch eine Eichung festgestellt, welchem statischen Drucke ε ein Ausschlag des Lichtzeigers von 1 Skalenteil entspricht, so entspricht einem Ausschlag α_ν eine Druckamplitude

$$P = \alpha_0 \varepsilon = \varepsilon \left[1 - \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2\right] \alpha_\nu,$$

und bei der Kleinheit der Druckamplitude eine T. A.

$$U = \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} \frac{u_0}{p_0} \varepsilon \left[1 - \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2\right] \alpha_\nu,$$

wo u_0 und p_0 mittlere Temperatur und mittleren Druck des Gases und $\varkappa$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen bedeuten.

Zum Zwecke der Eichung war auf M_1 ein Rohransatz befestigt, der durch eine Glasplatte G luftdicht abgeschlossen werden konnte und der durch einen Schlauchansatz mit einem Wassermanometer in Verbindung stand. Die Eigenfrequenz der Platte wurde durch Aufnahme ihrer Resonanzkurve bestimmt, und zwar bei möglichst loser Kopplung mit dem erregenden Telephon, da sonst störende gekoppelte Schwingungen auftraten.

§ 5. Meßergebnisse. Der Frequenzbereich, in dem Absolutmessungen vorgenommen wurden, erstreckte sich von 400 bis 1000 Hertz. In den Tabellen 1 bis 3 sind die Resultate einiger Meßreihen zusammengestellt. Es bedeuten: n die Schwingungszahl der Schallwelle in Hertz, U_w die mit dem W. Th. gemessene T. A. der Luft und U_m die aus der Messung mit dem Membranmanometer berechnete T. A. Außerdem ist am Kopf jeder Tabelle der zur Berechnung von V benutzte Drahtdurchmesser angegeben.

Tabelle 1. Drahtdurchmesser: Nach Angabe der liefernden Firma 4 μ.

n	U_w	U_m	$\frac{U_w}{U_m}$
400	0,089	0,072	1,23
500	0,202	0,177	1,14
600	0,227	0,201	1,13
700	0,230	0,200	1,15
800	0,209	0,180	1,16
900	0,164	0,141	1,16
1024	0,114	0,098	1,16

Tabelle 1 stellt eine unserer ersten Meßreihen dar. Der zur Herstellung des W. Th. benutzte Draht entstammte einem im Institut vorhandenen Vorrat aus einer älteren Lieferung. Die Drahtdicke ist bei dieser Meßreihe noch nicht mikroskopisch ausgemessen worden; zur

Berechnung von V wurde die Angabe der Firma benutzt, daß der Draht 4 μ dick sei. Die Abweichungen zwischen U_w und U_m betragen im Durchschnitt etwa 15 Proz. und lassen sich durch die Annahme erklären, daß der Drahtdurchmesser in Wirklichkeit kleiner als 4 μ war. Mikroskopische Messungen an Reststücken des zu diesem W. Th. verwendeten Drathes sprachen zugunsten dieser Annahme und ergaben außerdem, daß der Draht dieser Lieferung in seiner Dicke nur geringe Schwankungen zeigte.

Tabelle 2. Drahtdurchmesser: 3,1 μ.

n	U_w	U_m	$\frac{U_w}{U_m}$
400	0,113	0,084	1,34
500	0,159	0,130	1,23
700	0,194	0,151	1,28
800	0,165	0,122	1,35
900	0,127	0,098	1,29
1024	0,078	0,062	1,26

Tabelle 2 gibt eine Meßreihe wieder, bei der ein aus einer neueren Lieferung stammender Draht zur Herstellung des W. Th. benutzt worden war. Der Draht wurde wie bei der ersten Meßreihe durch Abätzen in heißer konzentrierter Salpetersäure von seiner Silberhülle befreit. Seine Dicke ergab sich zu 3,1 μ. Die U_w-Werte sind bis zu 35 Proz. höher als die U_m-Werte. Bei einigen Meßreihen, die mit Widerstandsthermometern aus dem gleichen Material angestellt wurden, traten noch größere Abweichungen auf. Der Grund dürfte darin liegen, daß, wie Messungen unter dem Mikroskop zeigten, alle aus diesem Material hergestellten W. Th. sehr ungleichmäßig im Durchmesser waren. Es kamen innerhalb eines W. Th. Unterschiede bis zu 100 Proz. vor, so daß es kaum möglich war, den wirksamen Drahtradius mit einiger Wahrscheinlichkeit festzusetzen.

Eine unserer letzten Meßreihen ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Benutzt wurde elektrolytisch abgeätzter Draht aus einer neuen Lieferung, die jetzt von der Firma Hartmann u. Braun stammte. Der Draht zeigte unter dem Mikroskop nur geringe Schwankungen seines Durchmessers. Die Ergebnisse sind bei den an akustische Messungen zu stellenden Genauigkeitsansprüchen befriedigend; jedoch zeigt sich eine einseitige Abweichung, die im vorliegenden Falle durchschnittlich 5 Proz. beträgt und die auch bei anderen Meßreihen festgestellt werden konnte. Über die Ursache dieser immer wieder auftretenden Einseitigkeit vermögen wir zurzeit nichts sicheres auszusagen. Vielleicht ist der Grund darin zu suchen, daß wir zur zahlenmäßigen Berechnung von V Materialkonstanten

benutzten mußten, die aus Landolt-Börnstein entnommen wurden und die an kompaktem Material gemessen sind, während zweifellos eine Änderung der Konstanten bei der Verarbeitung des Materials zu Wollastondraht eintritt. Möglicherweise ist auch der theoretische Wert von V

Tabelle 3. Drahtdurchmesser: 4,5 μ.

n	U_w	U_m	$\frac{U_w}{U_m}$
400	0,125	0,130	0,96
	0,089	0,087	1,02
500	0,145	0,131	1,11
	0,143	0,123	1,16
600	0,113	0,103	1,10
	0,128	0,124	1,03
700	0,107	0,100	1,07
	0,098	0,094	1,04
800	0,089	0,086	1,03
	0,085	0,085	1,00

etwas verfälscht, und zwar dadurch, daß die angesetzten Übergangsbedingungen den tatsächlichen Verhältnissen noch nicht voll gerecht werden [1]).

Zum Schluß geben wir noch einige Zahlenwerte für E_0 und für die Schallintensität, mit der gearbeitet wurde. Diese Zahlen sind der in Tabelle 1 dargestellten Meßreihe entnommen. E_0 betrug für 600 Hertz $1{,}09 \cdot 10^{-4}$ Volt und für 1024 Hertz $3{,}7 \cdot 10^{-5}$ Volt. Die Schallintensität (berechnet aus U_m) betrug für 600 Hertz 0,99 Erg . cm^{-3} und für 1024 Hertz 0,23 Erg . cm^{-3}.

Die zur Ausführung der Arbeit erforderlichen Mittel wurden uns zur Verfügung gestellt von dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der Helmholtz-Gesellschaft, dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik und dem Universitätsbund Breslau. Allen diesen Stellen sprechen wir unseren herzlichsten Dank aus.

Breslau, Physikalisches Institut, 31. Juli 1925.

[1]) Knüpft man an die Rechnung von Neuscheler (Diss. Tübingen 1910, Ann. d. Phys. **34**, 131, 1911) an, so kann man eine Beziehung zwischen der sogenannten äußeren Wärmeleitfähigkeit h und $V = \frac{A}{U_m}$ herleiten. Man findet h ziemlich unabhängig von der Frequenz zu rund $8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{g-cal}}{\text{Grad . cm . sec}}$.

Über die Wirkung von Atomen bei Stößen.

Von **N. Bohr** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 30. März 1925.)

Bei der Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen Atomsystemen, scheint es beim jetzigen Stande der Theorie zweckmäßig, eine Unterscheidung einzuführen, je nachdem die Wechselwirkung eine gewisse „Reziprozität" aufweist oder nicht. Im ersteren Falle läßt sich im Rahmen der Quantentheorie eine einheitliche Beschreibung des Resultats in Anlehnung an die Erhaltungssätze der klassischen Mechanik und Elektrodynamik durchführen. Im anderen Falle scheint zurzeit nur eine dualistische Beschreibung möglich, in welcher die gegenseitigen Reaktionen der beteiligten Systeme nur mittels Wahrscheinlichkeitsgesetzen aneinander verknüpft werden, und nach welcher die Erhaltungssätze zunächst als statistische Gesetze auftreten. [Anmerkung bei der Korrektur: In einer der Arbeit hinzugefügten Nachschrift wird näher erörtert, wie in Anbetracht der Resultate der inzwischen in dieser Zeitschrift von Geiger und Bothe veröffentlichten Arbeit über die Streuung von Röntgenstrahlen, die Frage der Anwendbarkeit der Erhaltungssätze in ein neues Licht tritt, was mit sich bringt, daß eine Lösung der behandelten Probleme kaum auf dem in dieser Arbeit eingeschlagenen Weg erzielt werden kann.

Bekanntlich lassen sich die Vorgänge, die sich beim Durchfliegen von schnellen elektrischen Teilchen durch Atome abspielen, in bedeutendem Umfang in unmittelbarer Anlehnung an die Begriffe der klassischen Elektrodynamik deuten. Auf diesem Umstand beruht ja nicht nur die Entdeckung der Atomkerne und die Erforschung ihrer Eigenschaften, sondern er bildet auch die Grundlage der quantitativen Beschreibung des Phänomens des Losreißens von Elektronen aus dem Atom beim Durchfliegen der Teilchen. So haben die schönen Aufnahmen von Wilson[1]), bei denen man so kurz nach der Entdeckung des Kernes durch Rutherford die Schlüsse über die Ablenkung von α-Strahlen direkt bestätigen konnte, unlängst auch eine weitgehende Verifikation der Thomsonschen Ionisationstheorie ergeben, was die Zahl und die Geschwindigkeitsverteilung der beim Durchgang von β-Strahlen durch Atome herausgejagten Elektronen anbelangt.

Andererseits tritt das Versagen der klassischen elektrodynamischen Gesetze in der allgemeinen Beschreibung der Reaktion eines Atoms gegen äußere Einfüsse am deutlichsten zutage in den Zusammenstößen von Atomen mit Elektronen kleiner Geschwindigkeit, die so direktes Zeugnis

[1]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **104**, 1 und 192, 1923.

ablegen von der in der Quantentheorie postulierten Stabilität der stationären Zustände des Atoms. In die quantitative Beschreibung der an die Entdeckung von Franck und Hertz sich anschließenden Versuche gehen zunächst überhaupt nicht die elektrodynamischen Eigenschaften der Atomteilchen ein, sondern nur die Energiewerte, die formal den verschiedenen stationären Zuständen zugeschrieben werden, um nach den Regeln der Quantentheorie die Spektren deuten zu können. Daß es dieselben Energiewerte sind, die für die Deutung der Stöße und der Spektren ausschlaggebend sind, ist ein Ergebnis von besonderer Bedeutung, wenn man bedenkt, daß einer allgemeinen Beschreibung der Strahlungsphänomene unter strenger Beibehaltung des Satzes von der Erhaltung der Energie beim jetzigen Stande der Wissenschaft große Schwierigkeiten entgegenstehen. Der Unterschied in dieser Beziehung zwischen den Strahlungsphänomenen und den in Rede stehenden Stoßerscheinungen dürfte im Zusammenhang damit stehen, daß bei den letzteren eine Reziprozität besteht, die bei Wechselwirkungen zwischen Atomen unter Mitwirkung von Strahlung nicht vorhanden ist. In der Tat kann man bei den Stößen eine gegenseitige Koppelung der beteiligten Systeme von solcher Art annehmen, daß vom Standpunkt jedes der beiden Systeme der Stoß erst dann als abgeschlossen gilt, wenn das andere System in den als Endresultat der Wechselwirkung anzusehenden stationären Zustand übergeführt ist. Diese Reziprozität ist eng verknüpft mit der Möglichkeit der inversen Stoßprozeße, auf deren thermodynamische Notwendigkeit zuerst Klein und Rosseland hingewiesen haben. Bei den Strahlungserscheinungen aber, wo nach dem klassischen Bilde keine gegenseitige Koppelung zwischen dem emittierenden und absorbierenden Atom besteht, ist eben die Schwierigkeit, die auftritt beim Versuch, eine quantentheoretische Beschreibung der Wechselwirkung unter Beibehaltung des Energiesatzes durchzuführen, eng mit dem Nichtvorhandensein einer Reziprozität der betrachteten Art verbunden.

Die beiden erwähnten Arten von Stoßwirkung sind als Grenzfälle zu betrachten, und bei anderen Stoßerscheinungen muß man darauf vorbereitet sein, daß eine kompliziertere Beschreibung nötig ist, bei der weder eine rein mechanische Beschreibung noch eine entsprechend einfache Formulierung der Quantengesetze durchführbar ist. Ein solcher Fall dürfte bei der Bremsung von schnell bewegten elektrischen Teilchen durch Materie vorliegen, ein Phänomen, das auf die Wechselwirkung der Teilchen mit den Elektronen der bremsenden Atome zurückzuführen ist. Einerseits ist das Problem besonders einfach, weil bei der einzelnen

Stoßwirkung die Bewegung des schnellfliegenden Teilchens nur wenig geändert wird. Andererseits enthält das Problem aber dadurch eine Komplikation, daß die Bremsung wesentlich bedingt ist durch die Weise, in welcher die Elektronen im Atom gebunden sind. Wollte man nämlich von den inneren Atomkräften absehen, und die Elektronen einfach als frei betrachten, so würde man durch eine einfache Rechnung auf Grundlage der Mechanik eine Bremsung bekommen, die allzu groß ist, um mit der Erfahrung vergleichbar zu sein. Von dem Standpunkt der klassischen Mechanik kann man auch nur dann von den Bindungskräften im Atom absehen, wenn die Stoßdauer als kurz gegen die natürlichen Perioden der Elektronen im Atom betrachtet werden kann. Unter Stoßdauer verstehen wir dabei die Zeit, welche das Teilchen braucht, um eine Strecke von der Größenordnung des kürzesten Abstandes vom Elektron zur Bahn des Teilchens zurückzulegen. Wenn diese Zeit von derselben Größenordnung ist wie die Eigenperioden der Elektronen, so treten nach der Mechanik die Bindungskräfte in Wirkung, was zur Folge hat, daß die Energieübertragung vom Teilchen auf das Atom mit wachsender Stoßdauer viel schneller abnimmt, als der Fall sein würde, wenn die Elektronen als frei betrachtet werden könnten. Für Stoffe mit kleinen Atomnummern, wo die Geschwindigkeit der gebundenen Elektronen klein ist gegenüber der Geschwindigkeit des Teilchens in dem bei weitem größten Teile seiner Bahn, läßt sich in Anlehnung an die Mechanik die Bremsung mit großer Annäherung schätzen. Dies beruht auf dem Umstand, daß bei Stößen, wo die Stoßdauer von derselben Größenordnung ist wie die Eigenperioden des Atoms, die Bahn des Teilchens schon so weit vom Atom verläuft, daß die mechanisch geschätzte Wirkung auf die Elektronenbewegung als eine kleine Störung betrachtet werden kann und sich von der Bindungsart der Elektronen im Atom als weitgehend unabhängig erweist. In der Tat führt die Rechnung auf dieser Grundlage zu Resultaten, die in befriedigender Übereinstimmung stehen mit den Ergebnissen der Bremsversuche in Substanzen mit kleiner Atomnummer[1]).

---

[1]) Unter der Annahme, daß die Elektronen im Atom quasi-elastisch an Gleichgewichtslagen gebunden sind, ist in einer Arbeit des Verf. (Phil. Mag. **25**, 12, 1913) folgende Formel für den Geschwindigkeitsverlust der schnellfliegenden Teilchen abgeleitet:

$$-\frac{dV}{dx} = \frac{4\pi N E^2 e^2}{mMV^3} \sum_{k=1}^{n} \log \frac{\gamma m V^3}{2\pi E e \nu_k}.$$

Hier bedeuten V die Geschwindigkeit des Teilchens, E und M seine Ladung und Masse. N ist die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit und n die Anzahl

Von dem Gesichtspunkt der Quantentheorie aus könnte man zunächst Bedenken tragen gegen diese Behandlung der Bremserscheinungen. Zwar steht die Annahme, daß bei Stößen, deren Dauer lang ist verglichen mit den Eigenperioden der Elektronenbewegung, das Resultat der Wechselwirkung in Anlehnung an die Gesetze der Mechanik geschätzt werden kann, in inniger Beziehung zu dem von Ehrenfest in die Quanten-

---

der Elektronen in jedem Atom. Mit e und m sind Ladung und Masse des Elektrons bezeichnet, während ν_k die Schwingungszahl des k'ten Elektrons im Atom bedeutet. Die Größe γ ist eine numerische Konstante vom Werte 1,123. In der zitierten Arbeit wurde gezeigt, daß diese Formel eine Bremsung von α-Strahlen in Wasserstoff ergibt, welche die gemessenen Werte nur um einige Prozente übertrifft, wenn man für ν den Wert der aus der empirischen Dispersionsformel abgeleiteten charakteristischen Absorptionsfrequenz einsetzt.

Neuerdings hat R. H. Fowler (Proc. Camb. Phil. Soc. **22**, 793, 1925) anstatt das Modell der klassischen Dispersionstheorie anzuwenden, mit Hilfe der Störungstheorie der klassischen Mechanik direkt den Einfluß berechnet, den das Teilchen auf ein Elektron ausübt, das sich in einer Kreisbahn in einem Coulombschen Felde bewegt. In Anbetracht des pseudo-mechanischen Charakters des Problems dürfte diese Rechnungsweise in gewisser Hinsicht vorzuziehen sein. Fowlers Rechnung führt wieder zum obigen Ausdruck für die Bremsung, wenn man unter ν_k die Umlaufszahl des Elektrons versteht und die Konstante γ gleich 2,42 setzt. Wenn man für ν_k den theoretischen Wert der Umlaufszahl im Normalzustand des Wasserstoffatoms einsetzt, bekommt man für Wasserstoff in dieser Weise fast genau denselben Wert der Bremsung, welche die frühere Rechnung ergab.

Daß die Theorie immer etwas zu große Werte ergibt, dürfte nach dem Charakter der Rechnung nicht wundern, denn bei Stößen, wo die Stoßzeit schon von derselben Größenordnung ist wie die Perioden der Elektronenbewegung im Atom, dürfte nach der Quantentheorie der Energieverlust des α-Teilchens noch schneller verschwinden als nach der mechanischen Rechnung zu erwarten wäre. Bei dem Vergleich mit der Erfahrung muß man noch bedenken, daß bei abnehmender Geschwindigkeit die Voraussetzungen der theoretischen Berechnung allmählich ihre Gültigkeit verlieren. Hier kommt hinzu, daß die von Henderson (Proc. Roy. Soc. **102**, 496, 1923) zuerst entdeckte Erscheinung des Einfangens von Elektronen durch die α-Partikel sich bei kleinerer Geschwindigkeit mehr und mehr geltend macht; ein Phänomen, das seinem Wesen nach außerhalb des Rahmens der hier besprochenen Berechnungen liegt (vgl. Fußnote auf S. 7).

Für α-Strahlen großer Geschwindigkeit steht die Theorie außer für Wasserstoff, auch noch für Helium und Lithium in befriedigender Übereinstimmung mit den Meßresultaten. (Vgl. die Diskussion in der erwähnten neuen Arbeit von Fowler.) Für Stoffe höherer Atomnummer liefert die Theorie zwar ein allgemeines Verständnis dafür, daß das Bremsvermögen der einzelnen Atome für α-Strahlen viel langsamer zunimmt als die Anzahl der Elektronen, aber die Voraussetzungen, die der Ableitung der obigen Formel unterliegen, sind nicht mehr erfüllt, da die Geschwindigkeit der inneren Elektronen hier nicht als klein gegenüber der des α-Teilchens betrachtet werden kann. Für schnelle β-Strahlen dagegen dürfte man einen wesentlich größeren Gültigkeitsbereich der theoretischen Formel erwarten. Hier stehen aber wegen der Streuung einer Prüfung der Theorie größere experimentelle Schwierigkeiten entgegen (vgl. Bohr, Phil. Mag. **30**, 581, 1915).

theorie eingeführten Adiabatenprinzip. Man könnte aber eine grundsätzliche Schwierigkeit darin erblicken, daß nach der mechanischen Rechnung, wo die Bremsung fast ausschließlich von Stößen herrührt, deren Dauer kurz ist gegen die Eigenperioden der Elektronenbewegung, ein wesentlicher Teil dieser Bremsung solchen Stößen zugeschrieben wird, bei denen die Energieübertragung klein ist gegenüber den Energiedifferenzen zwischen den stationären Zuständen des Atoms[1]). Bei den Stoßversuchen mit langsamen Elektronen, tritt ja die Stabilität der stationären Zustände eben dadurch ans Licht, daß die Elektronen nur Energie verlieren oder aufnehmen können zu Beträgen, die gerade diesen Differenzen entsprechen. Eine Aufklärung dieser scheinbaren Schwierigkeit dürfte sich jedoch ergeben durch einen näheren Vergleich zwischen der Art der Wechselwirkung zwischen Atom und Teilchen, die bei den Bremsversuchen in Frage kommt, und derjenigen, der wir bei Stößen von Atomen mit langsamen Elektronen begegnen. Wie erwähnt, war ein charakteristischer Zug bei den letzteren Erscheinungen, daß in der quantentheoretischen Beschreibung die Wechselwirkung einen wesentlich reziproken Charakter besitzt. In dem Falle der Wechselwirkung zwischen einem α- oder β-Teilchen und einem Atom, wo die Stoßdauer kurz ist verglichen mit den Eigenperioden der Elektronenbewegung, ist eine solche Reziprozität kaum vorhanden; denn was die schnellfliegenden Teile betrifft, darf der Stoß wohl als beendet betrachtet werden, lange

[1]) Um diesen scheinbaren Widerspruch zu den Ergebnissen der Elektronenstoßversuche zu umgehen, hat Henderson (Phil. Mag. **44**. 680, 1922) in Vorschlag gebracht, bei der Berechnung der Bremswirkung Stöße zu vernachlässigen, bei denen die vom Teilchen abgegebene Energie kleiner ist, als die Anregungsarbeit oder Ionisierungsarbeit des Atoms. Unter Beibehaltung einer mechanischen Beschreibung der Wechselwirkung bei den übrigen Stößen, bekommt man aber Resultate für die Bremswirkung, die für Wasserstoff und Helium nur etwa die Hälfte der beobachteten Bremsung geben. (Vgl. R. H. Fowler, Camb. Phil. Soc. **21**, 521, 1923.) Wie im Texte zu zeigen versucht ist, dürfte eine Grenze für die Anwendbarkeit der Mechanik bei der Berechnung der Reaktion beim Stoße, wie sie von Henderson benutzt wurde, kaum als sinngemäß angesehen werden. Würde man sich aber einer andersartigen Auffassung der Quantentheorie anschließen als der im Texte befürworteten, und eine Minimalgrenze der betrachteten Art für die Reaktion des Atoms auf das Teilchen zulassen, so müßte man also, um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu bekommen, wesentliche Abweichungen von der Mechanik annehmen, schon bevor diese Grenze erreicht ist. Mit Hinblick auf die wohl anzunehmende asymptotische Gültigkeit der Mechanik für Stöße, wo die übertragene Energie groß gegen die Ablösungsarbeit des Elektrons ist, würde die beobachtete Bremswirkung nach dieser Auffassung eine Häufigkeit der Übertragung von Energie in der Nähe der Grenze verlangen, die vielmals größer ist als die mechanisch berechnete.

bevor die Rede davon sein kann, daß eine etwaige Überführung des Atoms von einem nach einem anderen stationären Zustand vollbracht wäre. Es dürfte sich uns sogar die Auffassung aufzwingen, daß die quantentheoretischen Gesetze, die die stationären Zustände regeln, überhaupt nicht in Wirkung treten können, soweit es die Reaktion des Atoms auf das vorbeifliegende Teilchen betrifft, ebensowenig wie nach der klassischen Mechanik im betrachteten Falle die Art der ungestörten Elektronenbewegung eine Rolle spielen kann. Von dieser Auffassung aus ist also die Frage nach dem Schicksal des Atoms bei einem kurzen Stoß wesentlich unabhängig von der Frage nach der Reaktion des Atoms auf die schnell vorbeifliegenden Teilchen.

Einerseits findet die letzterwähnte Unabhängigkeit offenbar ihre vollständige Analogie in der klassischen Theorie; andererseits stellt sie uns sogleich in lehrreichster Weise die tiefliegende Unzulänglichkeit dieser Theorie vor Augen, denn es dürfte eine unabweisbare Folgerung des Postulates von Stabilität der stationären Zustände sein, daß das Atom, wenn der vom vorbeifliegenden Teilchen verursachte Zwangszustand vorüber ist, sich in einem der der ungestörten Elektronenbewegung entsprechenden stationären Zustände befinden muß. In dieser Beziehung besitzt unser Problem eine augenfällige Analogie mit der Reaktion eines Atoms gegenüber äußerer Strahlung, und ebenso wie bei den Strahlungsproblemen, dürfte beim jetzigen Stande der Wissenschaft nur eine dualistische Beschreibung durchführbar sein. In der Tat verlangt die wellentheoretische Beschreibung der optischen Phänomene, daß die Reaktion der Atome auf die einfallende Strahlung als wesentlich kontinuierlich beschrieben wird, während die Stabilitätsforderung der stationären Zustände mit sich bringt, daß wohldefinierbare Zustandsänderungen des Atoms als diskontinuierlich auftretende Überführungsprozesse angesehen werden. Die Verknüpfung dieser Prozesse mit den Strahlungsfeldern scheint zurzeit nur beschreibbar mittels Einführung von Wahrscheinlichkeitsgesetzen in der von Einstein vorgezeigten Weise, was mit sich bringt, daß die allgemeinen Gesetze der Bilanz von Energie und Impuls, soweit diese Begriffe in Anlehnung an die klassischen Theorien definiert werden können, zunächst nur als statistische Gesetze auftreten[1]). In unserem Problem der Wechsel-

[1]) Vgl. N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923, wo eine allgemeine Diskussion der Konsequenzen der Postulate der Quantentheorie zu finden ist, und besonders Bohr, Kramers und Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924, wo, in Anlehnung an die von Slater (Nature **113**, 307, 1924) eingeführte Hypothese der Strahlungsaktivität in den angeregten stationären Zuständen, der Versuch gemacht ist, eine allgemeine atomistische Beschreibung der optischen Phänomene zu skizzieren.

wirkung zwischen Atomen und schnell vorbeifliegenden elektrischen Teilchen, wäre in analoger Weise die Reaktion des Atoms auf das Teilchen als eine wesentlich durch kontinuierliche Gesetze beherrschte anzusehen, während die Änderung des Zustandes im Atom nach unserer Auffassung zunächst nur durch Wahrscheinlichkeitsgesetze beschrieben werden kann.

Wie oben auseinandergesetzt, scheint es zulässig, anzunehmen, daß für Wechselwirkungen, wo die Stoßzeit kurz gegen die Perioden in der Bewegung des Atoms ist, die Reaktion des Atoms auf das Teilchen nach den Gesetzen der klassischen Mechanik berechnet werden kann. Außer der Forderung, daß den klassischen mechanischen Gesetzen eine asymptotische Gültigkeit zukommt in der Grenze, wo die nach diesen Gesetzen zu erwartende überführte Energie groß ist gegenüber der Ablösungsarbeit des Elektrons im Atom, können wir von den Gesetzen, welche die im bremsenden Atom hervorgerufene Änderung beherrschen, zunächst nur verlangen, daß sie einer statistischen Deutung der Energie- und Impulsbilanz nicht im Wege stehen[1]). Wir begegnen hier einem neuartigen

[1]) Experimentell kommt die Wirkung der Teilchen auf die Atome zunächst nur in der Ionisation des durchquerten Gases zutage. In der Thomsonschen Theorie wird die Anzahl der aus den Atomen ausgejagten Elektronen berechnet unter der Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Teilchen durch die mechanischen Gesetze geregelt ist, und daß von der Wirkung der inneren Atomkräfte abgesehen werden kann, solange die übertragene Energie größer ist als die Ablösungsarbeit des Elektrons. Diese Theorie gibt die Versuchsergebnisse in vorzüglicher Weise wieder, soweit es die Abhängigkeit der Ionisierung von der Geschwindigkeit der schnell bewegten Teilchen betrifft. Die absolute Anzahl der Ionen ergibt sich zunächst wesentlich kleiner als die beobachtete, aber Resultate der richtigen Größenordnung werden erreicht, wenn man bedenkt, daß die primär ausgeworfenen Elektronen oft imstande sind, eine sekundäre Ionisation hervorzubringen. (Vgl. N. Bohr, Phil. Mag. **30**, 581, 1915, so wie auch R. H. Fowler, Proc. Cambr. Phil. Soc. **21**, 531, 1923.) Nach den neuesten Versuchen von Gurney (Proc. Roy. Soc. **107**, 331, 1925) über Ionisation in verschiedenen Gasen ist jedoch diese Ionisation besonders in Helium so groß, daß diese Erklärung nicht hinreicht. Es scheint aber nicht ausgeschlossen, daß eben in Helium ein nicht unbeträchtlicher Teil der Ionisation von ganz kleinen Mengen von Verunreinigungen herrühren kann, die durch sekundäre Elektronen oder durch die in Helium angeregte Strahlung ionisiert werden. Für die nähere Diskussion der Ionisationsfrage, im Zusammenhang mit den Bremserscheinungen, muß man außerdem nach der hier vertretenen Auffassung der Energiebilanz, darauf vorbereitet sein, daß auch derjenige Teil der Energie der α-Teilchen, der nach der klassischen Deutung direkt an die Atome abgegeben wird in Beträgen, die kleiner sind als die Ablösungsarbeit, zu einem wesentlichen Bruchteil in der primären Ionisation zurückgefunden werden kann.

Das hier in Betracht kommende Versagen der mechanischen Behandlungsweise, dürfte auch wesentlich sein für die Frage der Einfangung von Elektronen durch α-Strahlen beim Durchqueren der Atome. Wie Fowler (Phil. Mag. **47**, 416, 1924) hervorgehoben hat, zeigt das wiederholte Einfangen und Verlieren von

Problem, für dessen Behandlung die statistischen Gesetze für die durch Bestrahlung hervorgerufenen Zustandsänderungen im Atom dem Wesen der Sache nach nicht direkt anwendbar sind. In der Tat unterliegt unserer bisherigen Formulierung der quantentheoretischen Gesetze für die Reaktion eines Atom auf ein Strahlungsfeld die wesentliche Voraussetzung, daß die nach der klassischen Theorie geschätzte Wirkung der elektromagnetischen Strahlungskräfte auf die Elektronenbewegung so klein ist, daß durch diese Wirkung der Charakter der Bewegung nicht wesentlich geändert wird. Diese Voraussetzung bedingt, daß die Reaktion des Atoms auf das Strahlungsfeld in enge gesetzmäßige Verbindung gebracht werden kann mit den Eigenschaften der der ungestörten Elektronenbewegung entsprechenden stationären Zustände [1]). In unserem Falle

---

Elektronen durch die α-Teilchen eine gewisse Analogie mit einem thermodynamischen Dissoziationsgleichgewicht, und er hat den Versuch gemacht, von diesem Gesichtspunkt aus eine quantitative Theorie des Einfangens aufzubauen. Während die Häufigkeit des Verlierens eines Elektrons ebenso wie die von den Teilchen hervorgerufene Ionisation, sich wenigstens, was die Größenordnung betrifft, mit Hilfe der Mechanik beschreiben läßt, kann jedoch die beobachtete Häufigkeit des Einfangens nicht einmal annäherungsweise mit Hilfe der Mechanik gedeutet werden, jedenfalls nicht, wenn die durchquerten Atome kleine Kernladung besitzen. Eine mechanische Beschreibung des Einfangens würde nämlich, außer der Wirkung zwischen α-Teilchen und Elektron, eine starke Beeinflussung des letzteren von seiten eines der anderen Teilchen im Atom verlangen, und eine einfache Schätzung zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens beider Wirkungen allzu gering ist. Eine in Einzelheiten gehende Deutung des Einfangungsphänomens, dürfte daher eben mit denjenigen Zügen des Ionisationsvorganges eine Verbindung aufweisen, deren Beschreibung eine wesentliche Abweichung von der mechanischen Behandlung verlangt. Es sei noch hervorgehoben, daß man nach der hier vertretenen Auffassung bei der Frage nach dem allgemeinen thermodynamischen Gleichgewicht zwischen freien und im Atom gebundenen Teilchen sich nicht auf diejenige allgemeine Reversibilität der Einzelprozesse stützen kann, welche in der klassischen mechanischen Theorie bei der Behandlung statistischer Probleme eine so wesentliche Rolle spielt. Eine solche Reversibilität wäre in quantentheoretischen Problemen nur bei den hier als „reziprok" bezeichneten Stoßvorgängen vorhanden, wo sie bekanntlich eben bei der Behandlung statistischer Probleme den Ausgangspunkt für wichtige Schlußfolgerungen gebildet hat. Bei der statistischen Behandlung „irreziproker" Erscheinungen dürfte ein Vergleich mit der Analyse des Strahlungsgleichgewichtes lehrreich sein.

[1]) In einer neuerdings erschienenen Arbeit hat Fermi (ZS. f. Phys. **29**, 315, 1924) einen Versuch gemacht, eine Theorie für Bremsung schnell bewegter Teilchen und die von ihnen bewirkte Ionisation aufzubauen, in der ganz von einer mechanischen Beschreibung der Zusammenstöße abgesehen wird, und das Resultat der Wechselwirkung zwischen Teilchen und Atom verglichen wird mit der Wirkung einer Anzahl harmonischer Strahlungsfelder, die so gewählt sind, daß die Superposition der elektrischen Kräfte am Orte des Atoms das schnell sich ändernde elektrische Feld wiedergeben, dem die Elektronen im Atom als Folge des Vorbeifliegens des Teilchens ausgesetzt sind. Indem die Wirkung jedes dieser

ist eine solche Bedingung aber nicht erfüllt, denn es handelt sich ja hier um eine Reaktion des Atoms, die in Anlehnung an die klassischen mechanischen Begriffe mit einer wesentlichen Beeinflussung der ungestörten Bewegung verknüpft sein würde. Im Gegensatz zu den bei der Strahlungsreaktion geltenden Gesetzen geht die hier vertretene Auffassung ja auch darauf hinaus, daß die Reaktion der Atome bei den für die Bremsung wirksamen Stößen eine von den Eigenschaften der ungestörten Elektronenbewegung weitgehende Unabhängigkeit aufweist.

Die Erscheinungen bei der Bremsung schnell bewegter elektrischen Teilchen sind deswegen besonders einfach, weil die eben erwähnte Unabhängigkeit eine einfache Anwendung der Mechanik bei der Berechnung der Reaktion der bremsenden Atome auf das Teilchen darbietet. Nach der hier vertretenen Auffassung dürfte aber der Unterscheidung zwischen „reziproken" und „irreziproken" Stoßvorgängen eine allgemeine Bedeutung zukommen. Während bei den ersteren eine Beschreibung der gegenseitigen Reaktion unter Beibehaltung der Erhaltungssätze der klassischen Elektrodynamik durchführbar scheint, dürften bei den letzteren die Postulate der Quantentheorie mit sich bringen, daß die gegenseitige Reaktion der Teilsysteme beim jetzigen Stande der Wissenschaft nur mittels Wahrscheinlichkeitsgesetzen beschrieben werden kann, wobei die Erhaltungssätze zunächst nur als statistische Gesetze auftreten.

Bei der Wechselwirkung schnell bewegter elektrischer Teilchen mit Atomen dürfte diese Unterscheidung von Bedeutung sein, schon in dem Falle, wo bei dem Stoße eins der Elektronen vom Atom losgerissen wird und eine kinetische Energie erhält, die groß ist verglichen mit seiner Ablösungsarbeit. Wie erwähnt, dürfte bei der Beschreibung dieser Er-

---

Strahlungsfelder in Anlehnung an die Gesetze der Absorption von Röntgenstrahlen geschätzt wird, bekommt Fermi Resultate für die Gesamtionisation, die der Größenordnung nach mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Was die Geschwindigkeitsverteilung der von den schnellfliegenden Teilchen herausgejagten Elektronen betrifft, ergibt die Berechnung jedoch Resultate, die sehr verschieden sind von den nach der Thomsonschen Theorie zu erwartenden. Nennen wir die Anzahl der mit der Energie zwischen E und $E+dE$ herausgejagten Elektronen $N.dE$, so wird nach der letzteren Theorie N proportional zu E^{-2}, während nach der Fermischen Behandlungsweise sie angenähert proportional mit E^{-4} sein sollte. Eine solche Geschwindigkeitsverteilung scheint aber unvereinbar mit den Ergebnissen der Wilsonschen Versuche, die, wie erwähnt, neuerdings eine so schöne Bestätigung der Thomsonschen Theorie ergeben haben. Unter diesen Umständen kann es kaum als eine Stütze für die von Fermi benutzten Annahmen betrachtet werden, daß eine auf der Forderung der Energiebilanz gegründete Schätzung der Bremswirkung Resultate gibt, die angenähert mit den Versuchen übereinstimmen.

scheinung der Mechanik jedenfalls eine asymptotische Gültigkeit zukommen. Man muß aber bedenken, daß nach dem Postulat der Stabilität der stationären Zustände auch das ionisierte Atom als Resultat der Wechselwirkung sich in einem stationären Zustand befinden muß. Da nun nach der Elektrodynamik das Losreißen des Elektrons in einer Zeit erfolgt, die im allgemeinen kurz ist gegenüber der natürlichen Periode von gewissen der zurückbleibenden Elektronen im Atom, treffen wir hier ein Problem, das ähnliche Züge von Irreprozität aufweist, wie das oben besprochene Problem der Reaktion des Atoms bei Stößen, wo die nach der mechanischen Rechnung übertragene Energie kleiner ist als die Ablösungsarbeit. Man muß daher darauf vorbereitet sein, daß wir auch im Falle der asymptotisch beschreibbaren Ionisationsvorgänge mit einem Versagen der strengen Gültigkeit der Erhaltungssätze rechnen müssen.

Während die vertretene Auffassung im eben besprochenen Falle sich wohl zurzeit einer experimentellen Prüfung entzieht, dürfte eine solche Prüfung vielleicht möglich sein, wenn es sich um Ionisierung oder Anregung von Molekülen mittels Stößen mit Elektronen geringerer Geschwindigkeit handelt. Selbst wenn die Zeitdauer der Wechselwirkung hier auch von derselben Größenordnung ist wie die Perioden der Elektronenbewegung relativ zu den Kernen, wird sie im allgemeinen doch wohl klein sein gegenüber der Periode der Schwingungen der Kerne relativ zueinander. Die Ansicht dürfte sich daher darbieten, daß durch den Stoß die Elektronenbewegung überführt wird in eine andere, die einem stationären Zustand eines System entspricht, wo die Kerne unbeweglich in ihren ursprünglichen Abständen ruhen. Ein solcher Zustand jedoch wird im allgemeinen keinem stationären Zustand des Moleküls entsprechen, denn hierzu ist ja erforderlich, daß auch die Kernschwingungen, die nach dem Stoß erfolgen werden, den Regeln der Quantentheorie gehorchen. Bedenkt man aber, daß die stationären Zustände, was die Kernschwingungen anbelangt, wesentlich von den Kernmassen abhängen, während die Elektronbewegung bei ruhenden Kernen ja nur von den Kernladungen abhängen kann, so muß man nach unserer Auffassung darauf vorbereitet sein, daß im allgemeinen die Herstellung der stationären Zustände des angeregten oder ionisierten Moleküls nicht unter einfacher Beibehaltung der Erhaltungssätze beschrieben werden kann. Diese Auffassung dürfte sich direkt prüfen lassen mittels Versuchen über Anregung von Bandenspektren, wo wesentlich andere Verhältnisse zu erwarten wären, als bei den Versuchen über Anregung von Serienspektren bei Elektronenstoß an Atomen, wo eine so einfache

Deutung der Resultate auf Grundlage der Erhaltungsätze möglich gewesen ist.

Auch im Falle von Zusammenstößen zwischen zwei Atomen dürfte die Unterscheidung zwischen „reziproker" und „irreziproker" Wechselwirkung von Bedeutung sein. In den gewöhnlichen sogenannten elastischen Zusammenstößen, die in der kinetischen Gastheorie betrachtet werden, hat man es mit einer typischen Äußerung der Stabilität der stationären Zustände zu tun. Allgemein läßt sich diese Stabilität nicht in Anlehnung an die Mechanik beschreiben; obwohl im Grenzfall, wo die Stoßdauer lang ist gegenüber den Eigenperioden der Teilchen in den Atomen, das Adiabatenprinzip auf die Möglichkeit einer mechanischen Beschreibung hinweist. Während die gewöhnlichen elastischen Stöße reziproken Charakter besitzen, muß man, wenn die relative Geschwindigkeit der Atome, wie in Versuchen mit Kanalstrahlen, groß ist, auf wesentliche Züge von Irreprozität vorbereitet sein. Schon bei thermischen Geschwindigkeiten dürften aber solche Züge wesentlich sein im Falle, wo der Stoß zu der Bildung eines Moleküls Anlaß geben kann. Bekanntlich ist es nach der mechanischen Theorie immer für die Bildung eines solchen Moleküls notwendig, daß am Stoße drei Atome beteiligt sind, denn nach den Erhaltungssätzen können im allgemeinen die zwei Atome nicht zusammen bleiben, wenn die gegenseitige Wechselwirkung konservativen Kraftfeldern zugeschrieben wird. Nach der Quantentheorie besteht aber prinzipiell die Möglichkeit, daß ein Stoß zweier Atome von einer Überführung gewisser Elektronen in andere Quantenbahnen begleitet wird, und daß daher das Kraftfeld zwischen den Kernen sich so geändert hat, daß diese in endlichem Abstand voneinander bleiben können. Am Schlusse der Wechselwirkung müssen aber nach dem Prinzip der stationären Zustände die Schwingungen der Kerne relativ zueinander sowie die Rotation des Gebildes gequantelt sein. Da aber die Energiewerte der stationären Zustände des Moleküls eine diskrete Reihenfolge bilden, ist es klar, daß die strenge Anwendung der Erhaltungssätze verlangen würde, daß ein Zusammenschließen der Atome nur unter ganz besonderen Bedingungen bezüglich der Bewegung vor dem Stoße stattfinden kann, und daß also die Wahrscheinlichkeit einer solchen Molekülbildung verschwindend klein sein müßte.

Auf die prinzipielle Möglichkeit des besprochenen Verhaltens bei Zusammenstößen, sowie auf die eben erwähnte Schwierigkeit haben Born und Franck neuerdings aufmerksam gemacht[1]). Sie nehmen an,

[1]) M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

daß beim Zusammenstoß ein „Quasimolekül“ von beschränkter Lebensdauer sich bilden kann. In einem solchen Quasimolekül werden die Atome zusammengehalten dadurch, daß eine Umlagerung der Quantenbahnen der Elektronen bei der Annäherung der Atome stattgefunden hat unabhängig von der Möglichkeit einer späteren Quantisierung der Kernbewegungen im Molekül. Die Lebensdauer dieses Moleküls wird aber dadurch begrenzt, daß eine vollständige Quantisierung des Moleküls stattgefunden haben muß innerhalb eines Zeitintervalls von derselben Größenordnung wie die Schwingungs- und Rotationsperioden der Kernbewegungen. Wenn innerhalb eines solchen Intervalls kein Zusammenstoß mit einem dritten Atom erfolgt, sollen die zwei ersten Atome nach den Anschauungen von Born und Franck wieder auseinander gehen. Der Zug von Irreziprozität, die die genannten Autoren annehmen, indem sie der Quantisierung der Kernbewegung eine Quantisierung der Elektronenbewegung vorausgehen lassen, ist aber eben von derselben Art wie diejenigen Züge der oben betrachteten Probleme, die uns dazu geführt haben, ein Versagen der Erhaltungssätze zu vermuten. Wenn Stöße von der Art, wie die von Born und Franck angenommene, vorkommen können, dürfte nach unserer Auffassung das Resultat die Bildung eines stabilen Moleküls sein; der stationäre Zustand dieses Moleküls aber würde, was Kernschwingungen und Rotationen anbelangt, nicht eindeutig mit der relativen Bewegung der Atome vor dem Stoße verbunden sein, sondern das Endresultat des Vorgangs wäre zunächst nur mittels Wahrscheinlichkeitsgesetze beschreibbar.

Es dürfte kaum notwendig sein, den hypothetischen und vorläufigen Charakter des hier vertretenen Gesichtspunktes zu betonen. Die Betrachtungen geben aber der Bestrebung Ausdruck, gewisse grundsätzliche Schwierigkeiten zu umgehen, die in der quantentheoretischen Beschreibung von Atomprozessen auftreten, wenn man streng an den Erhaltungssätzen der klassischen Theorie festhalten will. Es ist zu zeigen versucht, daß diese Schwierigkeiten, auf die man zuerst bei den Strahlungserscheinungen aufmerksam geworden ist, einen mehr allgemeinen Charakter besitzen dürften, und eine der klassischen Theorie fremdartig gegenüberstehende Unterscheidung zwischen „reziproken“ und „irreziproken“ Wechselwirkungen zwischen Atomen zweckmäßig erscheinen lassen. Nur bei Wechselwirkungen von der erstgenannten Art scheinen die Postulate der Quantentheorie eine Beibehalturg der Erhaltungssätze zu erlauben, während der uns unbekannte Mechanismus der Stabilität der stationären Zustände von solcher Art ist, daß bei Wechselwirkungen der letztgenannten Art

unsere bisherigen Begriffe uns nur erlauben, das Resultat der Wechselwirkung mittels statistischer Gesetze auszudrücken.

Nachschrift (Juli 1925).

Nachdem obiges geschrieben war, ist die Frage nach der strengen Gültigkeit der Erhaltungssätze durch die Veröffentlichung von Bothe und Geiger über die Resultate ihrer wichtigen Versuche über die Streuung von Röntgenstrahlen[1]) in ein neues Stadium getreten. Diese scheinen das Vorhandensein einer Kopplung zwischen der Aussendung der die Streuung begleitenden Rückstoßelektronen und der durch die Streustrahlung ausgelösten Photoelektronen festzustellen so wie es der Lichtquantentheorie des Comptoneffektes entspricht. Eine solche Kopplung sollte aber nicht bestehen nach dem in der oben erwähnten Arbeit von Bohr, Kramers und Slater vertretenen Gesichtspunkt, wonach eine weitgehende Unabhängigkeit für die Übergangsprozesse in Atomen zu erwarten wäre, die einander durch Strahlung beeinflussen. Dieser Arbeit lag das Bestreben zugrunde, eine Beschreibung der optischen Phänomene in Anlehnung an die Quantentheorie der Spektren zu entwickeln, und der Verzicht auf eine strenge Gültigkeit der Erhaltungssätze und auf eine damit verbundene Kopplung der einzelnen Übergangsprozesse wurde dadurch veranlaßt, daß kein raumzeitlicher Mechanismus denkbar schien, der eine Kopplung erlaubte und der gleichzeitig genügenden Anschluß erzielte, an die klassische Elektrodynamik die sich bei der Beschreibung der optischen Phänomene in so großem Umfang bewährt hat. Es muß dabei betont werden, daß die Frage einer Kopplung oder einer Unabhängigkeit der einzelnen beobachtbaren atomaren Prozesse nicht einfach angesehen werden kann als eine Unterscheidung zwischen zwei wohldefinierten Auffassungen der Lichtfortpflanzung im leeren Raum, die etwa einer korpuskularen Theorie oder einer Wellentheorie des Lichtes entsprechen würden. Vielmehr handelt es sich um das Problem, in welchem Umfang die raumzeitlichen Bilder, mittels deren die Beschreibung der Naturerscheinungen bis jetzt versucht worden ist, bei atomaren Prozessen anwendbar sind. In der Tat zeigt die Analyse der optischen Phänomene, daß allgemeine Gesetze, die das Vorkommen der beobachtbaren Erscheinungen regeln, kaum formuliert werden können ohne die Annahme, daß die strahlende Wirksamkeit der einzelnen Atome durch die Anwesenheit anderer Atome in einem Sinne beeinflußt wird, wie es nach dem Bilde der Wellen-

[1]) W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **33**, 639, 1925.

fortpflanzung des Lichtes zu erwarten wäre. In dieser Hinsicht dürfte die Analyse jener Phänomene in Anlehnung an das Korrespondenzprinzip, so wie sie in der genannten Arbeit von Bohr, Kramers und Slater angedeutet wurde, etwas Wesentliches an der Sache treffen und geeignet sein, Fingerzeige für den weiteren Ausbau dieser Analyse zu geben[1]). Der Hoffnung aber, in der versuchten Weise eine allgemeine Formulierung der Gesetze der Quantentheorie zu geben, wäre der Boden entzogen, durch den Nachweis einer Kopplung der einzelnen atomaren Prozesse, die uns ja, der Einsteinschen Lichtquantentheorie entsprechend, das Bild einer korpuskularen Lichtfortpflanzung aufdrängt. Bei dieser Sachlage muß man darauf vorbereitet sein, daß die zu erstrebende Verallgemeinerung der klassischen elektrodynamischen Theorie eine durchgreifende Revolution der Begriffe fordert, auf denen die Naturbeschreibung bis jetzt beruht hat.

Für die Beurteilung dieser Frage dürften nun auch Betrachtungen über das Wechselspiel materieller Teilchen im Innern der Atome oder bei den Stoßerscheinungen von wesentlicher Bedeutung sein. Insofern als die aus den Versuchsergebnissen gezogenen Schlüsse über die Eigenschaften der Atomteilchen sich lediglich auf die Begriffe der klassischen Elektrodynamik stützen, ist die Heranziehung dieser Begriffe zur Analyse jenes Wechselspiels zur Zeit unumgänglich. In der Tat haben sich auch mechanische Modelle bei der Analyse der Eigenschaften der Elemente an Hand der Theorie des Atombaus in bedeutendem Umfang bewährt. Der symbolische Charakter dieser Modelle tritt jedoch vor allem zutage im Postulat der Stabilität der stationären Zustände, welches ja gerade bei der Deutung der Stoßerscheinungen unentbehrlich ist. Wie in der vorangehenden Arbeit nachzuweisen versucht wurde, bringt aber diese supermechanische Stabilität bei den als „irreziprok" bezeichneten Stoßerscheinungen besonders schroffe Schwierigkeiten für die Anwendung anschaulicher Bilder mit sich, jedenfalls wenn man an den klassischen Erhaltungssätzen festhalten will, die bei der Analyse der „reziproken" Stoßerscheinungen eine so wesentliche Rolle spielen. Da nun die eindeutige Kopplung atomarer Prozesse schon bei den Strahlungserscheinungen Tatsache zu sein scheint, ist der in der Abhandlung eingeschlagene Weg wohl zu verlassen, was auch insofern befriedigend ist, als eine begrenzte Gültigkeit der Erhaltungssätze uns vor verschiedenartige Bedenken bei der Deutung der thermodynamischen Erscheinungen stellen würde.

[1]) Vgl. H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924; **114**, 310, 1924, sowie H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

Wenn man die strenge Gültigkeit der Erhaltungssätze postulieren will, so dürfte der Unterscheidung zwischen reziproken und irreziproken Stoßerscheinungen keine prinzipielle Bedeutung zukommen. Es muß jedoch betont werden, daß wir dann bei den oben als irreziprok bezeichneten Stößen nicht nur, wie bei den reziproken Stößen, Wirkungen erwarten müssen die mit den Eigenschaften mechanischer Modelle unvereinbar sind, sondern sogar auf Wirkungen vorbereitet sein müssen, die der Anwendung von gewöhnlichen raumzeitlichen Bildern ebenso fremdartig gegenüberstehen wie die Kopplung individueller Prozesse in entfernten Atomen einer Wellenbeschreibung der optischen Phänomene.

In der Tat dürfte eine derartige Wirkung in dem Phänomen der Einfangung von Elektronen durch schnelle α-Teilchen vorliegen. In der Abhandlung (vgl. Fußnote S. 7) wurde angedeutet, daß die Schwierigkeit, den Verlauf der Wechselwirkung bei der Einfangung auch nur näherungsweise mit Hilfe eines mechanischen Modells zu beschreiben, in Verbindung mit einer begrenzten Gültigkeit der Erhaltungssätze bei der Beschreibung der Ionisationsvorgänge zu bringen sei. Ist dieser Ausweg jetzt verschlossen, so sind wir wohl dazu gezwungen, in dem Einfangungsphänomen einen neuen durch raumzeitliche Bilder unbeschreibbaren Zug der supermechanischen Stabilität der stationären Zustände zu erkennen. Ähnliche Verhältnisse dürften bei dem in der Abhandlung besonders besprochenen Phänomen der Bremsung schneller Teilchen wesentlich sein. Nur bekommen wir hier der Natur der Sache nach aus dem Experiment zunächst keinen Aufschluß über den Einfluß des Stoßes auf die Elektronenbewegung im Atom. Wenn man eine strenge Erhaltung der Energie annehmen will, so müssen wir, wie in der Fußnote auf S. 5 angedeutet, mit einem wesentlichen Versagen der mechanischen Gesetze rechnen schon bei Stößen, wo die überführte Energie von derselben Größenordnung wie die Ionisationsarbeit ist, und wo die Stoßdauer noch sehr kurz gegenüber den natürlichen Perioden der Elektronenbewegungen im Atom ist. Während dieses Versagen eine neue Möglichkeit eröffnet die Schwierigkeiten, welche die Ionisationsmessungen einer mechanischen Theorie darbieten (vgl. Fußnote S. 7), zu umgehen, bringt sie aber mit sich, daß die mittels einer mechanischen Berechnung erhaltene angenäherte Übereinstimmung mit den Bremsmessungen sich zurzeit einer einfachen Deutung entzieht.

Eine andersartige Stoßwirkung, wo es sich um eine augenfällige Abweichung von den Eigenschaften mechanischer Modelle handelt, treffen wir in der von Ramsauer entdeckten Tatsache, daß die freie Weglänge

von langsamen Elektronen in gewissen Edelgasen mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit stark zunimmt. Seinem Wesen nach fällt dieser Effekt außerhalb der vorangehenden Diskussion des möglichen Unterschiedes reziproker und irreziproker Stoßerscheinungen. Auch ist es, einem Gedanken von Franck folgend, Hund[1]) gelungen, den Effekt in Verbindung mit dem Ideenkreis des Korrespondenzprinzips zu bringen. Nichtsdestoweniger dürften wir hier mit einer Stoßerscheinung zu tun haben, wo raumzeitliche, sich auf die Begriffe der klassischen Elektrodynamik stützende Bilder versagen in einer Weise, die an die Paradoxien, die die Analyse der Strahlungserscheinungen zu Tage gebracht hat, erinnert.

Der Verzicht auf raumzeitliche Bilder ist charakteristisch für die formale Behandlung von Problemen der Strahlungstheorie sowie der mechanischen Wärmetheorie, die in neuerdings erschienenen Arbeiten von de Broglie[2]) und Einstein[3]) versucht ist. Besonders in Anbetracht der Perspektive, die diese Arbeiten eröffnen, habe ich gedacht, daß die in der vorangehenden Arbeit enthaltene Diskussion vielleicht einiges Interesse beanspruchen könnte, und ich habe mich daher entschlossen, die Arbeit unverändert zu veröffentlichen, obgleich das derselben zugrunde liegende Bestreben wohl jetzt aussichtslos erscheinen dürfte.

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **18**, 241, 1923.
[2]) L. de Broglie, Thèse, Paris 1924.
[3]) A. Einstein, Berl. Akad. 1924, S. 261; 1925, S. 3.

Die Massenbestimmung von „H“-Partikeln.

Von **Georg Stetter** in Wien.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juni 1925.)

Es wurde eine Anordnung geschaffen, mit der es möglich ist, für die außerordentlich harten und wenig zahlreichen „H“-Strahlen den Quotienten e/m durch gleichzeitige elektrische und magnetische Ablenkung zu bestimmen. Der Apparat wurde außer anderen Feldstärkemessungen mit bekannter α-Strahlung geeicht und hierauf die e/m-Bestimmung an H-Strahlen aus Paraffin vorgenommen. Die erreichte Genauigkeit ($\pm$ 3 Proz.) ist zur Identifizierung der Partikel mehr als ausreichend: die aus den Versuchen zu berechnende Masse der H-Partikel aus Paraffin stimmt auf weniger als 1 Proz. mit der Masse des Wasserstoffatoms bzw. dessen Kerns überein.

In den letzten Jahren wurden, hauptsächlich in Cambridge (Rutherford und Chadwick) und Wien (Kirsch und Pettersson), zahlreiche Untersuchungen angestellt über die Sekundärstrahlen, die aus verschiedenen Stoffen entstehen, wenn man diese mit den α-Strahlen der radioaktiven Elemente beschießt. Man hält sie heute größtenteils für rasch bewegte Wasserstoffkerne (Protonen) und nennt sie daher H-Strahlen. Ihre Eigenschaften wurden nach den verschiedensten Richtungen erforscht, als da sind: Zahl der von den verschiedenen Elementen abgegebenen Partikeln relativ zur Primär- (α) Strahlung; Verteilung um die Einfallsrichtung der erregenden Strahlen; Reichweiten, insbesondere mit Bezug auf die Reichweiten der α-Strahlen; Absorptionsverhältnisse u. a. m.[1]). Den mächtigen Anreiz zu den zum Teil sehr mühevollen Experimenten bildet die Hoffnung, aus den kinematischen und energetischen Vorgängen beim Stoß und der eventuell dabei eintretenden Zertrümmerung etwas über den Aufbau des Atomkerns zu erfahren[2]). Dabei ist die Frage nach der Natur

---

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **37**, 537—587, 1919; Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 374, 1920. E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921; **44**, 417, 1922; Proc. Roy. Soc. **36**, 417, 1924. G. Kirsch und H. Pettersson, Mitteilungen d. Instituts f. Radiumforschung in Wien Nr. 160, 1923 (Wiener Ber. **133** [2a], 299, 1923; die Mitteilungen aus dem Institut f. Radiumforschung erscheinen im Rahmen der Sitzungsber. der Wiener Akad.); Nr. 167, 1924 (Wiener Ber. **133** [2a], 235, 1924) und Nr. 180, 1925, und Phil. Mag. **47**, 500, 1924. H. Pettersson, Mitteilungen d. Instituts f. Radiumforschung Nr. 168 (Wiener Ber. **133** [2a], 445, 1924); G. Kirsch, ebenda Nr. 169 (Wiener Ber. **133** [2a], 461, 1924).

[2]) Vgl. außer dem vorigen: A. L. Mc Aulay, Phil. Mag. **42**, 892, 1921. J. Chadwick und E. S. Bieler, ebenda, S. 923; E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 435, 1924. H. Pettersson, Mitteilungen d. Instituts f. Radiumforschung Nr. 172, 173, 176, 1925; Proc. Phys. Soc. London **36**, 194, 1924. G. Kirsch, Phys. ZS. **26**, 457, 1925.

der emittierten Partikel, also der Bausteine des Atomkerns, bisher eigentlich schlecht weggekommen; sie ist zum Teil nur mangelhaft, zum Teil gar nicht beantwortet. Außerdem ist inzwischen die Streitfrage aufgetaucht, ob es sich bei Beobachtung vorwärtiger H-Strahlen nicht zum Teil um weitreichende α-Strahlen aus der Quelle handeln könnte[1]). Zu dieser Frage liegt ja nun eine Reihe von Kontrollversuchen vor, welche die Nichtexistenz des größten Teils dieser weitreichenden Gruppen beweisen[2]). Dann wurde auch durch die Ausarbeitung einer Methode der Photometrie von Szintillationen[3]) ein wertvolles Hilfsmittel zur Unterscheidung der Strahlen geschaffen; letzten Endes kann aber doch nur eine Massenbestimmung solche Fragen sicher entscheiden.

Bei den außerordentlich geringen Substanzmengen (werden doch einzelne Atomkerne beobachtet!) kommt zur Lösung des Problems nur die Methode der Ablenkung im elektrischen und magnetischen Felde in Betracht. Genau genommen erhält man daraus freilich nur das Verhältnis e/m (Ladung : Masse); da aber e in den zu untersuchenden Fällen kaum einen anderen Wert als den der einfachen oder der doppelten Elementarladung haben kann, kommt man praktisch damit zu einer Massenbestimmung.

Hier liegen bisher nur die trotz ihrer teilweise schönen Übereinstimmung nicht völlig überzeugenden Versuche Rutherfords bzw. Rutherfords und Chadwicks aus den Jahren 1919 und 1922 vor. Es handelt sich fast in allen Fällen um rein magnetische Ablenkung von H-Strahlen aus Paraffin und aus den Elementen B, N, F, Na, Al, P, wo über die Geschwindigkeit jedesmal geeignete Annahmen gemacht werden müssen (die Ablenkung hängt ja von e/mv ab). Nur bei Paraffin wurde auch eine Geschwindigkeitsbestimmung durch überlagerte elektrische und magnetische Ablenkung gemacht: Die gesamte Bildverschiebung war hier zu klein, um sie zu messen — es standen nur 5000 Volt zur Verfügung —, es wurde daher nur jene Änderung des magnetischen Feldes gesucht, die für eine fixe Stelle des Zinksulfidschirms die gleiche Änderung in der Zahl der Szintillationen bewirkte

---

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **37**, 571, 1919; L. F. Bates und J. S. Rogers, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 97, 1923.

[2]) D. Pettersson, Mitteilungen d. Instituts f. Radiumforschung Nr. 163, 1924 (Wiener Ber. **133** [2a], 149, 1924). E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **48**, 509, 1924. J. Curie et M. N. Yamada, C. R. **180**, 1487, 1925, Nr. 20. M. N. Yamada, C. R. **180**, 1591, 1925, Nr. 21, und **180**, 436, 1925.

[3]) E. Kara Michailowa und H. Pettersson, Mitt. d. Inst. f. Radiumf. Nr. 164, 1924 (Wiener Ber. **133** [2a], 163, 1924). E. Kara Michailowa, Phys. ZS. **25**, 595, 1924.

wie die Überlagerung durch das elektrische Feld. Eine Messung der Ablenkung selbst erfolgt nur bei dem Magnetfeldversuch mit natürlichen H-Strahlen aus Paraffin; dabei ist die Bildverschiebung nur 3 mm bei einer Bildbreite von etwa der gleichen Größe (bei dem am Ende dieser Arbeit beschriebenen Versuch ist die magnetische Ablenkung etwa 20 mm). Der Autor selbst bezeichnet seine Versuche mit Recht als „langwierig und schwierig"; die Unsicherheit seiner Bestimmungen an Atomtrümmern[1]) gibt er an einer Stelle mit etwa 30 Proz. an. Das ist aber, abgesehen von der Ungewißheit der Schätzungen von v, ein viel zu großer Fehler; nur so erklärt es sich, daß Rutherford auf Grund seiner Versuche mit Stickstoff und Sauerstoff die Existenz von X_3-Partikeln annehmen konnte, die er dann nach anderen Versuchen nicht bestätigt fand[2]). Tatsächlich erscheint diese Hypothese heute weder bewiesen noch widerlegt.

Allgemeine Prinzipien eines Ablenkungsapparates.

Durch Ablenkung bewegter, elektrisch geladener Teilchen im Magnetfeld bekommt man ein Spektrum nach e/mv (e Ladung, m Masse, v Geschwindigkeit), durch Ablenkung im elektrischen Felde ein Spektrum nach e/mv^2. Um e/m zu bestimmen, müssen also beide Ablenkungen, womöglich an ein und demselben Strahl, also in einem Versuch, vorgenommen werden. Bei der Auswahl der Methode sind drei Punkte richtunggebend: 1. Die Masse der Partikel ist klein, die Geschwindigkeit aber groß, d. h. es sind sehr hohe elektrische Feldstärken erforderlich, während die Erzeugung des nötigen Magnetfeldes keine besonderen Schwierigkeiten macht; 2. die Intensität der zu untersuchenden Strahlung ist außerordentlich klein; 3. zum Nachweis der Strahlen steht derzeit nur die Szintillationsmethode zur Verfügung, d. h. es werden die auf einem ZnS-Schirm erregten Lichtblitze mit dem Mikroskop beobachtet. Das Ideal für Versuche wie die vorliegenden wäre ja der photographische Nachweis, doch ist es leider bis jetzt nicht gelungen, H-Strahlen zu photographieren[3]).

Da bietet die altbewährte Methode der parallelen Felder, d. i. der gekreuzten Ablenkung (Parabelmethode: Kaufmann, J. J. Thomson),

[1]) Die Methode besteht wieder darin, die Änderung in der Zahl der Szintillationen festzustellen; das Mikroskop wird nicht bewegt.

[2]) Rutherford, Bakerian lecture 1920; Phil. Mag. **41**, 570, 1921; Nature **109**, 616, 1922; Journ. de phys. **3**, 146, 1922.

[3]) Inzwischen ist es M. Blau im Inst. f. Radiumforschung (Mitteilungen d. Instituts f. Radiumforschung Nr. 179, 1925) nach zweijähriger Arbeit gelungen, photographische Wirkungen von H-Strahlen aus Paraffin nachzuweisen; jedoch ist die Methode zur Verwendung für den vorliegenden Zweck noch nicht reif.

zwar den Vorteil, daß man außer e/m auch gleich v bestimmen kann, und den eines kurzen Strahlenweges, was bei kleiner Intensität günstig ist. Einerseits interessiert aber v erst in zweiter Linie, andererseits ist die Intensitätsersparnis nur eine scheinbare, weil sich hier die Strahlung zweidimensional über einen größeren Schirm verteilt, der mühsam mit dem Mikroskop abgesucht werden müßte. Schon die Ermüdung der Beobachter bei einer so langen Beobachtungsreihe müßte den Erfolg vereiteln. Ferner muß wegen der Ablenkung nach zwei zueinander senkrechten Richtungen eine punktförmige Strahlungsquelle (statt eines Spaltes) verwendet werden, was die Intensität weiter stark herabdrückt.

Von den Methoden der gekreuzten Felder, also der Ablenkung in einer Ebene, zeigt sich aus Gründen, die hier nicht alle im einzelnen ausgeführt werden können, weitaus am günstigsten für den vorliegenden Zweck die geniale Anordnung F. W. Astons[1])

Diese besteht bekanntlich darin, daß ein paralleles Bündel der zu untersuchenden Strahlen erst das elektrische und dann das magnetische Feld durchsetzt. Die Ablenkung erfolgt in beiden Feldern in derselben Ebene, jedoch in entgegengesetzter Richtung. Da der Ablenkungswinkel beim elektrischen Feld vom Quadrat, beim magnetischen von der ersten Potenz der Geschwindigkeit abhängt, lassen sich Feldstärken bzw. Winkel angeben, für die die Geschwindigkeitsdispersion gerade kompensiert wird, während eine resultierende Ablenkung verbleibt, die gleich ist der Differenz der beiden Einzelablenkungen und nur mehr von dem Werte e/m abhängt. Der Vorgang ist analog der Kombination zweier Prismen verschiedener Dispersion zu einem achromatischen Prisma. Günstig für die Ausnützung der Intensität ist die Möglichkeit, eine lineare Strahlungsquelle zu verwenden, sowie die Fokussierung der verschiedenen Geschwindigkeiten auf eine Stelle der Bildebene. Aston hat den Apparat, mit dem er seine berühmten Isotopenbestimmungen gemacht hat, da ja über die möglichen Werte von e kein Zweifel besteht, mit Recht als Massenspektrographen bezeichnet.

Konstruktion des Massenspektroskops.

Die Dauer einer Beobachtungsreihe ist, wenn die Ergebnisse verläßlich sein sollen, beschränkt; nach den hiesigen Erfahrungen etwa eine Stunde, wenn z. B. drei Beobachter miteinander abwechseln. Dabei soll die Zeit einer einzelnen Beobachtung 30 Sekunden nicht übersteigen. Die

[1]) Aston, Phil. Mag. **39**, 611, und **40**, 628, 1920; **43**, 514, 1922.

Zahl der in das Gesichtsfeld fallenden Szintillationen darf nun nicht zu klein sein, einmal, weil das Auge durch Leerbeobachtung rasch ermüdet, und dann, weil die Gesamtzahlen zu einer guten Mittelbildung nicht ausreichen würden. Die Versuchsdauer ist ja nicht nur aus physiologischen Gründen, sondern auch durch die Abklingung der Quelle, des radioaktiven Präparats (Ra B + C z. B. in etwa 30 Minuten auf die Hälfte), begrenzt. Der Erfolg hängt also davon ab, daß mit der äußerst geringen Intensität

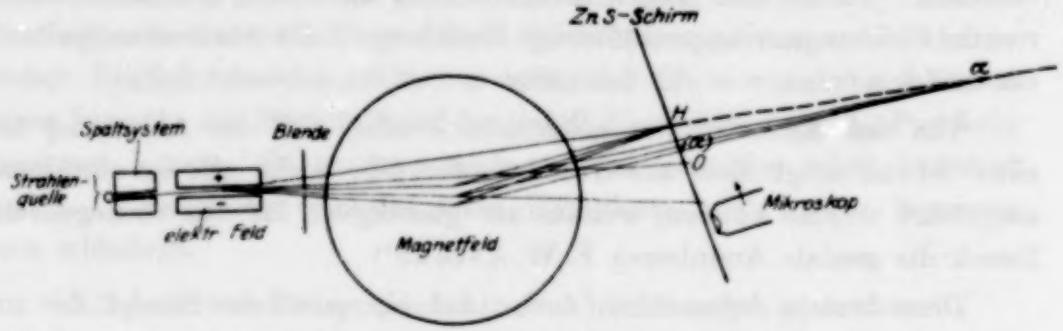


Fig. 1. Schema des Massenspektroskops.

der H-Strahlen (10^{-5} bis 10^{-4} der auftreffenden α-Strahlen) für die Ablenkungsmessung das Auslangen gefunden wird. Die Längsdimensionen des Apparats müssen also möglichst klein gehalten werden. Die Gesamtanordnung ist in der Abbildung skizziert.

Durch das Verhältnis der Weite und Länge des Spaltsystems ist die Bildbreite, durch diese wiederum die erreichbare Genauigkeit bestimmt;

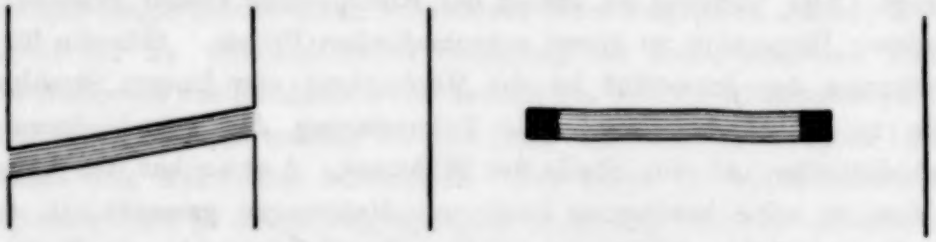


Fig. 2. Das Parallelspaltsystem.

andererseits ist — bei gegebener Länge — eine gewisse Weite des Spaltes erforderlich, um die zur Beobachtung nötige Teilchenzahl auf das Gesichtsfeld zu bringen. Eine Überschlagsrechnung ergab die Unmöglichkeit, die beiden Forderungen in Einklang zu bringen. Die Lösung fand sich schließlich in Gestalt eines Parrallelspaltsystems: durch Verwendung von n Teilspalten wird die Intensität auf das n-fache gebracht, die Bildbreite aber nur um den Absolutbetrag von $n - 1$ Spaltweiten erhöht. Die Ausführung ist in Fig. 2 durch zwei Ansichten dar-

gestellt. In Messing wurde ein Schlitz hergestellt, 1 mm weit, 12 mm breit und 10 mm lang. Dieser wurde durch Glimmerblätter in sechs Teilspalten von 0,14 mm Weite unterteilt. Es konnten hierzu nur ausgesuchte, vollkommen ebene Stücke Glimmer verwendet werden. Die Fixierung des Abstandes geschah durch Randbeilagen aus Zelluloid, das in hinreichend gleichmäßiger Dicke zu erhalten ist, 1×10 mm. (Dickerer Glimmer läßt sich nicht in so schmale Streifen schneiden, ohne zu springen.)

Das elektrische Feld ist 5 mm hinter dem Spalt angeordnet und ist durch zwei vergoldete Messingplatten von 18 mm Breite und 20 mm Länge gebildet. Der Abstand beträgt 2 mm, die wirksame Länge ist wegen der Randwirkung um etwa 7 Proz. zu erhöhen. Die Plattenebene ist, um den kleinen Abstand voll auszunützen, um $2^1/_2{}^0$ gegen die Spaltrichtung geneigt (die mittlere Ablenkung ist 5^0). Spalt und elektrische Feldplatten sind in einen massiven Hartgummizylinder montiert, wodurch eine genau richtige Lagerung gewährleistet ist. Das Ganze wieder steckt in einem eisernen Hohlzylinder, der das magnetische Streufeld zum größten Teil abschirmt.

Das Magnetfeld beginnt 15 mm nach dem elektrischen Feld und wird von den schwach kegelförmigen Polschuhen eines Elektromagnets gebildet; der Durchmesser der Frontkreisfläche ist 6 cm, der Abstand 8 mm.

Wie Aston und Fowler[1]) gezeigt haben, kann man die aus dem elektrischen Feld unter verschiedenen Winkeln austretenden Strahlen streng als von einem Punkte in der Mitte des elektischen Feldes dispergierend ansehen; in ähnlicher Weise kann man die Krümmung im Magnetfeld als Brechung im Mittelpunkt betrachten. Für den elektrischen bzw. magnetischen Ablenkungswinkel gelten dann die Formeln

$$\vartheta = \frac{l X \frac{e}{m}}{v^2}, \qquad \varphi = \frac{L H \frac{e}{m}}{v}.$$

(l bzw. L ist die durchlaufene Länge des Feldes, X die elektrische, H die magnetische Feldstärke.)

Wenn nun φ größer wird als 2ϑ, so müssen, wie Aston (l. c.) gefunden hat, die nach v dispergierten Strahlen von gleichem e/m sich wieder in einem Punkte vereinigen. Für $\varphi = 2\vartheta$ liegt dieser Punkt im Unendlichen, rückt für wachsendes φ herein und wird für $\varphi = 4\vartheta$

[1]) Phil. Mag. **43**, 514, 1922.

symmetrisch zum elektrischen Dispersionspunkt in bezug auf den Mittelpunkt des Magnetfeldes. Für meinen Apparat wählte ich $\varphi = 4\vartheta$ schon im Interesse möglichster Verkürzung des Strahlenweges. Die Brennpunkte für Strahlen von verschiedenem e/m liegen nun auf einer Geraden, die in Fig. 1 strichliert gezeichnet ist. Leider konnte ich den zum Nachweis der Strahlen dienenden Zn S-Schirm nicht in diese Lage bringen, weil wegen des flachen Einfallwinkels die Bildbreite den Durchmesser des Gesichtsfeldes im Beobachtungsmikroskop beträchtlich übersteigen würde. Aus Gründen der Intensitätsökonomie verzichtete ich lieber auf den Vorteil, verschiedene e/m-Brennpunkte bei gleicher Feldeinstellung ausmessen zu können, und ordnete den Schirm senkrecht zum Strahlengang an. Dann wird für andere Strahlen, als auf die gerade eingestellt ist, um einen Ausdruck aus der Optik zu gebrauchen, das Bild unscharf. (In Fig. 1 ist der Strahlengang für Protonen und α-Partikeln gezeichnet.) Immerhin genügt dieses unscharfe Bild zu einer ersten e/m-Bestimmung; durch Regulieren des Magnetfeldes wird dann auf den vermuteten Wert eingestellt und die genaue Messung durchgeführt.

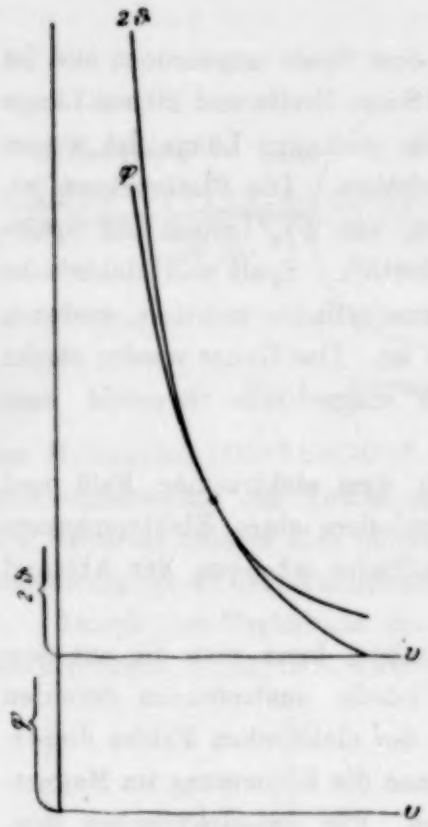


Fig. 3. Elektrische und magnetische Bildablenkung. Ein endlicher Bereich von v bedingt eine gewisse Verschlechterung der Fokussierung.

Nun muß noch der Zweck der Blende, die zwischen elektrischem und magnetischem Feld eingeschaltet ist, erklärt werden. Die Fokussierung der verschiedenen Geschwindigkeiten erfolgt ja, was bis jetzt nicht erwähnt wurde, strenggenommen nur für eine unendlich kleine Variation von v; praktisch wird man, um die Intensität möglichst auszunutzen, den Geschwindigkeitsbereich so groß wählen, wie es die geforderte Genauigkeit (s. daselbst) eben zuläßt. Eine graphische Darstellung wird die Verhältnisse am leichtesten übersehen lassen (Fig. 3). Wir zeichnen uns die Kurven $2\vartheta = \frac{k}{v^2}$ und $\varphi = \frac{k_1}{r}$ (Ordinaten sollen die absoluten Ablenkungen sein, deshalb muß für die elektrische Aklenkung.

deren Radius doppelt so groß ist, ϑ noch mit 2 multipliziert werden). Wenn wir nun $k_1 = 2k$ setzen, so wird für $v = 1 \ldots \varphi = 4\,\vartheta$, was eben unserer Anordnung entspricht. Nun verschieben wir noch das φ-Koordinatensystem um k nach unten, so daß der Punkt $v = 1$ für beide Kurven gemeinsam wird. Man sieht, daß sich die Kurven im Punkte $v = 1$ berühren (die Berührung ist erster Ordnung). Die Differenzen der Ordinaten geben nun unmittelbar ein Maß für die Abweichung vom Brennpunkt bei einer Änderung von v. Die Abweichung ist für positive und negative Änderungen von v immer nach derselben Seite gerichtet. Die Intensität des Bildes muß also vom Maximum gegen die Seite kleinerer Ablenkung einen flacheren Abfall aufweisen. Wenn man die Variation von ϑ betrachtet, kann man aus der Zeichnung ohne weiteres den kleinsten und größten Winkel ablesen, unter dem die Blende noch Strahlen durchlassen darf, ohne daß die Genauigkeit der Messung zu stark leidet. Dabei ist zu bemerken, daß man nach der Seite größerer Ablenkungswinkel (kleineren v) den Bereich etwas weiter nehmen kann, einmal wegen der besseren Anschmiegung der Kurven, dann weil die langsameren Strahlen im Magnetfeld einen etwas längeren Weg zurückzulegen haben, wodurch der Fehler teilweise kompensiert wird, und drittens, weil die elektrisch stärker abgelenkten Strahlen mehr von den oberen Teilspalten kommen, also jetzt gerade gegen die Mitte des Strahlenbildes rücken.

Die bei den bisherigen Versuchen benutzte Blende entspricht den Grenzwinkeln $2^1/_2$ bis 10^0; die Grenzgeschwindigkeiten stehen etwa im Verhältnis 1:2, was nach der Geigerschen Formel einem Reichweitenbereich 1:8 gleichkommt.

Alle besprochenen Einzelteile sind in einem vakuumdichten Messinggehäuse untergebracht, und zwar bilden Spalt, Feldplatten und Blende mit dem eisernen Schutzzylinder einen herausnehmbaren Einsatz; die Polschuhe sind in das Gehäuse eingelötet. Der Schirm schließlich, ein mit aufgeschwemmtem Zinksulfid versehener Glasstreifen, ist in eine Art Kassette am Ende des Apparats eingekittet; das geeignetste Zn S-Pulver stammt von der Firma Kunheim in Berlin; die Herstellung der Schirme, die von Zeit zu Zeit ausgewechselt werden müssen, besorgte mir entgegenkommenderweise Frl. Dr. Kara Michailowa. Es ist wichtig, aber gerade bei dieser länglichen Form nicht leicht auszuführen, daß man einen dünnen, dabei doch gleichmäßig deckenden Belag bekommt. Die Beobachtung erfolgt durch das Glas mit dem Mikroskop[1]), das außen

[1]) Das Mikroskop ist dasselbe, wie das von Kirsch und Pettersson bei früheren Versuchen benutzte und ähnlich dem von Rutherford und Chadwick

in einem Schlitten den Schirm entlang gleiten kann. Die Stellung des Mikroskops kann an einer Millimeterskale mit Nonius auf 0,05 mm genau abgelesen werden.

Hilfsapparate.

Die Hochspannung. Bei den bisherigen Versuchen wurde eine Gleichspannung von 15000 Volt, also eine Feldstärke von 75000 Volt/cm bei einem Abstand der Platten von 2 mm verwendet; es ist aber geplant, zur Ablenkung schnellerer Strahlen auf 30000 Volt zu gehen; wegen Vakuumschwierigkeiten konnte diese Spannung noch nicht dauernd angelegt werden. Zur Erzeugung der Hochspannung dient ein großer Wechselstromtransformator. Der eine Pol ist geerdet, der andere führt

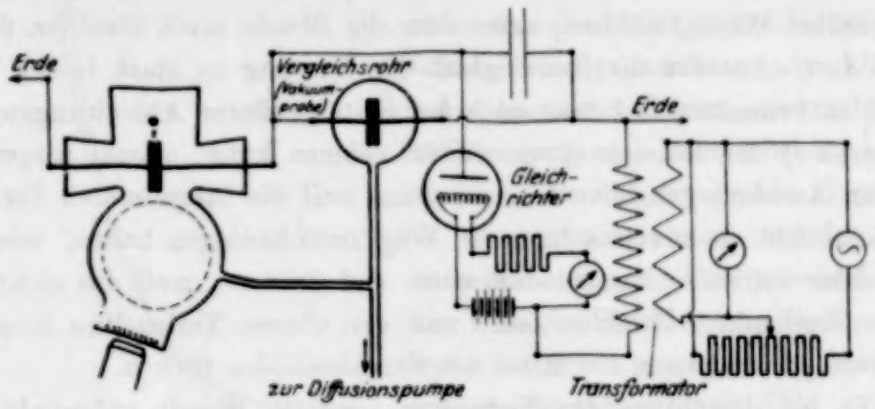


Fig. 4. Schaltungsschema.

über einen Glühkathodengleichrichter (Coolidgeröhre) zu einer Leidenerflaschenbatterie mit Porzellan-Öl-Isolation von 2250 cm Kapazität. Der (negative) Hochspannungspol des Kondensators ist mit der einen Feldplatte verbunden, der andere Pol und die zweite Feldplatte sind geerdet. Außerdem aber sind das Apparatgehäuse und sämtliche zum Aufbau verwendeten Metallteile sorgfältig geerdet, um die Sicherheit des Beobachters zu gewährleisten. Überhaupt ist die Anordnung so getroffen, daß ein unabsichtliches Berühren der spannungsführenden Teile unmöglich wird. Es war notwendig, diesem Umstande besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, da ja die Beobachtung bei völliger Dunkelheit geschieht und sich bei der hohen Spannung und der immerhin nicht unbeträchtlichen Kapazität sonst leicht zu einem lebensgefährlichen Experiment gestalten

gebrauchten; es besteht aus einem Watson-Holoskopik-Opjektiv, $l = 16$ mm, $n = 0{,}45$, totalreflektierenden Prisma und Zeiss-Orthoskop-Okular. Infolge des bei meinem Apparat nur schwachen Hintergrundleuchtens ist es zur Beobachtung von Szintillationen, erregt durch α-Teilchen oder schnelle H-Teilchen, gut geeignet.

würde. Die Leitungen usw. sind durch Glasrohr und Kautschuk gegen luftelektrische Verluste geschützt, so daß in der Hauptsache nur der Ladungsverlust am Kondensator bleibt. Die hierdurch hervorgerufene Spannungsschwankung beträgt bei Speisung mit 50periodigem Wechselstrom etwa 1 Prom., d. h. die Spannung ist ausreichend konstant. Gemessen wurde die Spannung mit gut geputzter und polierter Kugelfunkenstrecke, abgelesen wird an einem am Primärkreis des Transformators liegenden Voltmeter.

Das Magnetfeld. Zur Erzeugung des Magnetfeldes benütze ich einen Du Bois-Halbringelektromagnet, mittleres Modell, von 8 cm Kerndurchmesser, der mit den oben beschriebenen Polschuhen ein Feld bis etwa 20000 Gauß erreichen läßt. Mit diesen Polschuhen wurde, bevor sie noch in den Apparat eingelötet waren, das Feld in bezug auf den Erregerstrom durch Bestimmung zahlreicher Punkte durchgeeicht. Von verschiedenen versuchten Methoden (Wismutspirale, ballistisch, Wägung) erwies sich als sicherste die Bestimmung des Zuges, der auf einen horizontal gespannten, stromdurchflossenen Leiter ausgeübt wird, mit der eisenfreien Wage. Die benutzte Stromstärke war 1 Amp. Die Methode bietet außerdem den Vorteil, daß man aus den Messungen direkt die Werte von $\int \mathfrak{H} dl$, die ja für die Ablenkung der Strahlen maßgebend sind, erhält und so der weniger sicheren Bestimmung bzw. Berechnung des Rand- und Streufeldes aus dem Wege geht. Eigentlich müßte man nun bei solchen Messungen jedesmal vom unmagnetischen Zustand des Eisens ausgehen; das würde aber Eichung und Versuch besonders mühsam und zeitraubend gestalten. Ich begnügte mich daher damit, vor Übergang zu kleineren Stromstärken jedesmal über den Magnetschalter auszuschalten und fand die erhaltenen Werte gut reproduzierbar. Der Magnet dient gleichzeitig als Traggestell für den Apparat, indem dieser mit den eingelöteten Polschuhen in die Holme eingehängt wird.

Das Hochvakuum. Damit bei den oben angegebenen Spannungen bzw. Feldstärken im Apparat kein Durchschlag eintritt, muß er ziemlich hoch, bis etwa 10^{-6} mm Quecksilber, evakuiert werden. Ich benutze ein Volmer-Quecksilberpumpenaggregat mit entsprechender Vorpumpe, das ein derartiges Vakuum ja ohne weiteres liefert. Eine andere Sache freilich ist es, einen Metallapparat mit zahlreichen Lötungen und Kittungen so dicht zu kriegen, daß in ihm ein Hochvakuum erzeugt und erhalten werden kann. Der Hauptteil des Gehäuses ist aus Messing gegossen. Obwohl als sogenannter „Spezialguß" geliefert, erwies er sich als so porös, daß ein gutes Vakuum erst erreicht wurde, als der ganze Apparat außen

mit Vakuumkitt überzogen war. Auch Lötungen scheinen mir in den seltensten Fällen absolut dicht zu sein. Es kostete viel Mühe und Zeit, bis alles so weit in Ordnung war, daß das Mac Leod nach einer gewissen Pumpzeit immer wieder 10^{-6} mm anzeigte. Nun wurde zur Kontrolle der Durchschlagsfestigkeit, da man in den Apparat nicht hineinsieht, mit diesem ein Glasrohr (siehe Fig. 4) verbunden, in dem zwei Elektroden in gleicher geometrischer Anordnung, ebenfalls in einem Hartgummiblock montiert, angeordnet sind. Gleichzeitig dient das Rohr als Sicherung — die vergoldeten Hauptelektroden müssen geschont werden —, da in seinem größeren Volumen der Durchschlag etwas leichter eintritt als im Apparat. Es gelang bisher nicht, Durchschlagsfestigkeit bis 30000 Volt zu erzielen, obwohl die erreichten Werte nicht viel kleiner waren; auch Entgasen der Elektroden durch stundenlanges Glühen im Vakuum half nicht. Vermutlich gibt der Hartgummi unter der Einwirkung dunkler Vorströme Gase ab und die dadurch verursachte lokale Verschlechterung des Vakuums leitet den Durchschlag ein. Tatsächlich erfolgt der Durchschlag oft erst einige Sekunden nach Anlegen der Spannung. Der Hartgummi, der demnächst durch anderes Material ersetzt werden soll, war nicht nur wegen der leichten Bearbeitung, sondern auch zum Zwecke bestmöglichster Isolation gewählt worden, da ursprünglich andere, wesentlich energieärmere Gleichspannungsquellen verwendet werden sollten[1]).

[1]) Einmal wurde (auf Vorschlag H. Petterssons) an die Selbstaufladung radioaktiver Substanzen als Spannungsquelle gedacht, was aber ausführliche Vorversuche erfordern würde; dann an die Influenzmaschine. Da auch fehlgeschlagene Versuche manchmal von Interesse sind, so sei hier mitgeteilt, daß sie sich für den vorliegenden Zweck als unbrauchbar erwies. Es handelt sich um eine dreiplattige Maschine mit eingebetteten Sektoren und Motorantrieb. Für die Fluktuation der Influenzmaschine kann man sich leicht die Formel ableiten:

$$\frac{v_a - v_e}{v_e} = \left(1 + \frac{c}{2\,(C+c)}\right) \cdot \frac{2}{\frac{2\,W\,C}{\Delta t} - 1}.$$

Dabei ist c die Kapazität des Sektors im Moment der Ladungsabgabe, C die äußere Kapazität, W der äußere Widerstand. Δt sollte eigentlich die kleine Zeit zwischen dem Durchgang zweier benachbarter Sektoren sein; tatsächlich muß man wegen der unvermeidlichen Krümmung der Platten und der wechselnden Güte des Bürstenkontaktes die Zeit einer ganzen Umdrehung einsetzen. Ferner hat man zur Einstellung der gewünschten Spannung nur die Möglichkeit, von einem konstant belasteten äußeren Widerstand abzuzweigen: W kann also nicht sehr groß gemacht werden. Dadurch kommt man zu — für so hohe Spannung — ganz unmöglichen Dimensionen der Kapazität C. Die sonstige Launenhaftigkeit der Influenzmaschine (Abhängigkeit von Feuchtigkeit, Temperatur usw.) ist dabei noch gar nicht berücksichtigt.

Es wurde also zunächst mit einer Spannung von 15000 Volt gearbeitet, für die Durchschlagsfestigkeit des Vakuums verhältnismäßig leicht zu erreichen war. Das bedeutet weiter nichts, als daß aus dem Gesamtstrahlenbündel eine weichere Gruppe zur Messung benutzt wird. Da es aber für manche Versuche wichtig wäre, auch härtere Strahlen ohne vorherige Absorption abzulenken, so werden die Versuche zur Verwendung einer höheren Spannung fortgesetzt. Es sei noch erwähnt, daß das Einbringen eines starken aktiven Präparats (z. B. Ra C) in den Apparat die Pumpzeit wesentlich erhöhte, offenbar wieder wegen Gasabgabe des Ebonits unter Einwirkung der γ-Strahlung.

Zwischen Pumpe und Rezipienten liegt, wie üblich, eine Quecksilberfalle mit flüssiger Luft.

Natürlich darf von allen diesen Hilfsapparaten kein Licht ausgehen, das das Dunkel des Beobachtungsraumes stören könnte. Deshalb wurden die Heizbrenner der Pumpen sowie die Glühkathodenröhre lichtdicht eingebaut, sämtliche Meßinstrumente, Schalter und Regulierwiderstände in dem ebenfalls lichtdichten Unterstand des Protokollführers vereinigt. Dieser hat, außer der Notierung der Beobachtungsresultate, für die Konstanthaltung der Spannung und des Magnetstromes zu sorgen. Der Heizstrom des Gleichrichters braucht nur von Zeit zu Zeit kontrolliert zu werden, da der Akkumulator groß und daher hinreichend konstant ist.

Die Meßgenauigkeit.

Um ein Maß für die erforderliche Meßgenauigkeit zu bekommen, wollen wir alle überhaupt möglichen Werte von e/m in Erwägung ziehen, wenn auch nicht alle diese Kombinationen von Protonen und Elektronen wahrscheinlich sind. Wir bekommen dann für die Massen 1, 2, 3, 4 (H = 1) die e/m-Werte: $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}, \frac{2}{4}, \frac{3}{4}$. Von dem Werte 1 (H-Strahlen), auf den eingestellt sein möge, unterscheidet sich dann der benachbarte Wert eines hypothetischen dreifach geladenen Heliumkerns um 25 Proz.; dementsprechend müssen wir eine Meßgenauigkeit von etwa 10 Proz. fordern. Gegen α-Strahlen, die vermutlich den nächsten wirklich existierenden Wert $e/m = \frac{1}{2}$ vorstellen, ist die Unterscheidung dann noch bedeutend leichter. Bei der Konstruktion wurde, um eine gewisse Reserve zu haben, eine Genauigkeit von 5 Proz. zugrunde gelegt: die Gesamtlänge des e/m-Spektrums auf dem ZnS-Schirm von 0 bis 1 ist etwa 10 mm. Bei einer Durchzählung von Millimeter zu Millimeter kann man das Maximum der Intensität auf 0,5 mm, d. i. also 5 Proz., genau feststellen. Eine gute Meßgenauigkeit allein genügt aber nicht, wenn verschiedene Strahlen-

arten gleichzeitig vorhanden sind; es soll dann die Bildbreite nicht größer sein als die Distanz zweier benachbarter Maxima. Nun ist die Gesamtbreite des Szintillationsbandes für den hier verwendeten Spalt 4,5 mm; das würde zur Unterscheidung von α- und H-Strahlen beispielsweise vollkommen ausreichen, für näher liegende e/m-Werte aber nicht mehr. Tatsächlich liegt die Sache aber viel günstiger, wie man aus einer Betrachtung der Intensitätsverhältnisse des Bildes leicht sieht (Fig. 5). Wenn man die Intensität, d. i. Zahl der Szintillationen in der Zeiteinheit, längs des Schirmes graphisch darstellt, so erhält man die hier gezeichnete Glockenkurve, eine Form, die eben durch die Verwendung des Parallelspaltsystems sich ergibt. Der Vorteil ist leicht zu sehen, wenn man dagegen die Intensitätskurve, die einem einzelnen Teilspalt zukommt (in der Figur strichliert), betrachtet. Eine bloße Vergrößerung des einen Spaltes würde natürlich an der Form der Kurve gar nichts ändern; der Abfall ist nach beiden Seiten linear und viel flacher. In unserem Falle können wir vermittelst einer Blende, die die Ränder des Bildes im steilsten Teil der Glockenkurve abschneidet, ein zentrales Bild herausschneiden, das nur 2 mm breit ist (gegen 45 mm Gesamtbreite) und trotzdem 75 Proz. der gesamten Intensität enthält. Auch ohne Blende sieht man bei genügend zahlreichen Teilchen im Mikroskop diesen deutlich begrenzten mittleren Streifen. Eine gewisse Verschlechterung tritt allerdings dadurch ein, daß man, wie früher besprochen, einen endlichen Geschwindigkeitsbereich zur Messung benutzen muß. Infolgedessen wird der Abfall der Bildkurve gegen die Seite kleinerer magnetischer Ablenkung, d. i. also gegen kleinere Werte von e/m, etwas flacher (die Lage des Maximums ändert sich nicht!). Trotzdem wird es auch bei der größten Annäherung zweier Strahlenbilder, die nach den obigen Erwägungen noch denkbar ist, möglich sein, dieselben

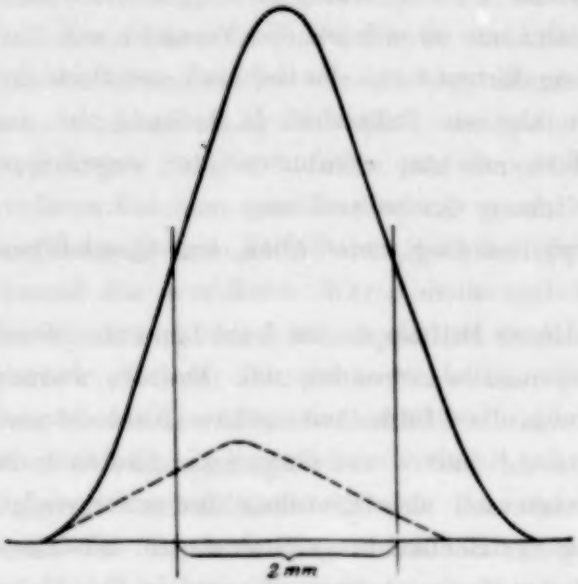


Fig. 5. Theoretische Intensitätsverteilung im Bilde (auf dem ZnS-Schirm) bei Benutzung des Parallelspaltsystems.

sicher zu unterscheiden, wenn der Intensitätsunterschied nicht gar zu groß ist.

Eichmessungen mit α-Strahlen aus Polonium.

Die Beobachtungsgenauigkeit steigt natürlich beträchtlich, wenn die Szintillationen im Gesichtsfeld so zahlreich sind, daß man nicht Felder auszuzählen braucht, sondern durch Hin- und Herschieben des Mikroskops direkt auf das Maximum einstellen kann. In diesem Falle kann man für etwa fünf bis zehn Einzelbeobachtungen (die Einstellsicherheit variiert mit der Lichtstärke, Restreichweite, Akkomodation usw.) die Genauigkeit mit 0,1 mm angeben. Die Ablesegenauigkeit mit dem Nonius — etwa 0,05 mm — reicht also für diesen Zweck gerade aus. Es besteht somit die Möglichkeit, mit Strahlen von bekannten e/m und v und hinreichender Intensität die Anordnung, im besonderen das magnetische und elektrische Feld, bis zu der angegebenen Genauigkeit zu eichen. Ich verwendete hierzu Poloniumpräparate, deren Herstellung — teils elektrolytisch, teils durch Destillation — Frl. Dr. E. Rona freundlicht besorgte. Die Daten der Reichweite und Geschwindigkeit habe ich der Arbeit von H. Geiger[1]) entnommen. Die Präparate waren, um Verseuchung durch Rückstossaggregate zu verhüten, mit einem Kollodiumüberzug versehen[2]); ein kleiner Fehler in der Schätzung der Dicke des Häutchens ist möglich, kann aber nur Bruchteile eines Prozentes ausmachen. Die Poloniummessungen habe ich selbst mit Dr. G. Ortner zusammen ausgeführt. Bei der ersten Messung war, offenbar wegen geringer Übung, der mittlere Fehler der Beobachtungsreihen noch ziemlich groß und bei der verhältnismäßig kleinen Ablenkung macht die Abweichung vom gerechneten Wert noch etwa 3 Proz. aus. Die Resultate sind folgend angegeben:

Polonium, $R = 3{,}92 - 0{,}12$ (Kollodium) $= 3{,}8$, $v = 1{,}57 \cdot 10^9$.

Ablenkung	Gerechnet mm	Gemessen mm
Elektr. Feld allein . . .	— 3,6	— 3,5
Elektr. u. magn. Feld . .	+ 4,0	+ 3,9

Die späteren Beobachtungen stimmen mit der Berechnung durchweg auf weniger als 1 Proz. überein, obwohl die Ablenkungen größer waren.

[1]) H. Geiger, ZS. f. Phys. **8**, 45, 1922; vgl. auch J. Curie, C. R. **175**, 220, 1924.

[2]) Diese Methode des Verseuchungsschutzes ist von E. A. W. Schmidt angegeben. Mitt. d. Inst. f. Radiumf. 178.

Zunächst war eine größere Ablenkung mit dem magnetischem Feld allein leicht zu erzielen:

Polonium auf Platin, Kollodiumschutz, magnetische Ablenkung.

Amp.	Gauß × cm	Ablenkung gerechnet mm	gemessen mm
1	25 300	4,8	4,8
2	49 100	9,2	9,25
3	69 520	12,8	12,85
4	82 750	15,1	15,05

Eine ebenso genaue Eichung des elektrischen Feldes allein ließ sich bisher noch nicht durchführen, da die Ablenkung der α-Strahlen bei 75000 Volt/cm nicht groß genug ist. Man kann natürlich durch Einschalten von Absorption die Reichweite und somit die Geschwindigkeit der Strahlen vermindern, bis die Ablenkung groß genug wird. Dann erhält man aber bekanntlich ein Bündel von inhomogener Geschwindigkeit. Eine Bestimmung der (mittleren) Geschwindigkeit aus Reichweitenmessungen ist bekanntlich recht ungenau, man kann also nur mit dem Magnetfeld die Strahlen, und mit den Strahlen das elektrische Feld eichen. In dieser Weise ausgeführt, ist die Messung jedoch schwierig und unsicher, weil mit wachsender Ablenkung das Band der Szintillationen infolge der Geschwindigkeitsstreuung immer breiter wird. Die so aus der magnetischen Ablenkung gerechneten v-Werte waren bis 8 Proz. verschieden. Man kann sich nun in der Weise helfen, daß man nur die magnetische und elektrische Ablenkung zum Vergleich heranzieht, bei denen die Geschwindigkeitsdispersion den gleichen absoluten Wert hat. Bei dieser Art der Berechnung erhielt ich sogar gute Übereinstimmung. Viel sauberer aber ist der Versuch, wenn man elektrische und magnetische Ablenkung gleichzeitig vornimmt, wofür der Apparat ja gebaut ist. Dann werden die verschiedenen v ja wieder auf einen Punkt vereinigt, und das nun schmale Bild kann sicher ausgemessen werden. Den wahren Wert der mittleren

Poloniumpräparat, Kollodiumschutz
Glimmerabsorption von etwa 3 cm Luftäquivalent.

Ablenkung	Gerechnet mm	Gemessen mm
Elektr. Feld allein 75000 Volt/cm	— 10,7	— 10,25
Elektr. und magn. Feld 60900 Gauß × cm	+ 7,2	+ 7,15
Elektr. und magn. Feld 109000 Gauss × cm (nicht mehr ganz scharf)	(+ 21,3)	(+ 21,3)

Geschwindigkeit braucht man für die Berechnung nicht zu kennen; die mit irgend einem angenäherten v berechnete elektrische Ablenkung braucht also mit der gemessenen durchaus nicht übereinzustimmen, während sich an dem für beide Felder gerechneten Bildpunkt nichts ändert. Bei dem im vorstehenden wiedergegebenen Versuch ist die Restreichweite nur aus der Wägung des Absorptionsglimmers geschätzt; der wirkliche Wert war offenbar etwas größer.

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, sehr gut.

Die Kontrollmessungen mit Polonium lassen es somit als sicher erscheinen, daß der aus der Messung bzw. Berechnung der beiden Feldintegrale resultierende Fehler 1 Proz. nicht übersteigt, daher gegen einen möglichen Beobachtungsfehler von 5 Proz. zu vernachlässigen ist.

H-Strahlen aus Paraffin.

Als ersten Versuch wählte ich die e/m-Bestimmung an H-Strahlen aus Paraffin, um das grundlegende Experiment möglichst rein und einfach zu gestalten. Besondere Überraschungen sind hier nicht zu erwarten, da es ja sehr unwahrscheinlich ist, daß aus Wasserstoff etwas anderes herausgeschlagen wird als eben Wasserstoffkerne. Daß Paraffin auch Kohlenstoff enthält, ändert an der Reinheit des Versuches nichts; die Partikeln aus C, bezüglich deren Zahl und Reichweite Versuche von Pettersson[1]) vorliegen, konnten bei der verwendeten Gesamtabsorption nicht mehr merkbar werden. Die Herstellung eines H-strahlenden Präparates erforderte eine ganze Reihe von Versuchen bis zum Gelingen. Die α-strahlende Quelle, teilweise Ra C, teilweise Ra Em im Gleichgewicht, wurde immer nach dem von Pettersson[2]) angegebenen Kondensationsverfahren gemacht, das hohe Aktivitäten zu erreichen gestattet. Gerade dieser Punkt ist für die vorliegenden Versuche nach dem, was in den früheren Absätzen über die Intensität gesagt wurde, außerordentlich wichtig. Die zur Herstellung der radioaktiven Quelle nötigen Hilfsmittel wurden von der Leitung des Radiuminstituts (Prof. St. Meyer) bereitwilligst zur Verfügung gestellt; für die Durchführung, die in allen Fällen Herr M. Kindinger besorgte, bin ich diesem zu großem Danke verpflichtet.

Als günstigste erwies sich bald folgende Methode, deren Technik von früheren Versuchen von Kirsch und Pettersson bekannt war: es wird eine dünnwandige Glaskapillare gezogen und in der Weise mit Paraffin gefüllt, daß ein rechteckiges Stückchen aus einem Paraffindünn-

[1]) H. Pettersson, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumf. Nr. 168, 1924.
[2]) Derselbe, ebenda Nr. 155, 1923. Wien. Ber. **132** [2a], 55, 1923.

schnitt (hier 50 μ) zu einem Röllchen gedreht und in die Kapillare eingeschoben wird. Durch vorsichtiges Erwärmen, z. B. in der Hand, wird das Paraffin weich und legt sich vollkommen an die Glaswand an. Die so mit Paraffin ausgekleidete Kapillare wird mit der gereinigten Emanation beschickt und abgeschmolzen. Da das Abschmelzen bei Unterdruck erfolgt, muß die relativ weite und dünnwandige Kapillare an der Abschmelzstelle vorher verjüngt werden. Sonst entstehen leicht winzige Löcher, durch die die Emanation langsam entweicht. Auch eine gut abgeschmolzene Kapillare verbürgt noch nicht das Gelingen, da sie früher oder später zu explodieren pflegt, offenbar wegen der Gasentwicklung aus dem Paraffin unter dem Einfluß der intensiven Strahlung.

Die fertige Kapillare wird in den Stöpsel, der den Apparat von der Spaltseite her abschließt, an genau bezeichneter Stelle eingesetzt, so daß sie dann dicht an dem Anfang des Spaltes zu liegen kommt. Die bei dem sogleich zu beschreibenden Versuch verwendete Kapillare wurde auf die enthaltene Aktivität nur provisorisch vor Erlangung des Gleichgewichts gemessen, um die zum Auspumpen des Apparates nötige Zeit nicht unnötig zu verlieren. Eine spätere Messung erübrigte sich, denn auch dieses Röhrchen ist fünf Minuten nach Beendigung des Versuchs geplatzt (unter Atmosphärendruck, während es im Vakuum hielt!).

Emanationsröhrchen mit Paraffin.

Länge 20 mm, lichte Weite 1,3 mm, Wandstärke 60 bis 70 μ, Dicke des Paraffins 50 μ, daher Gesamtabsorption etwa 15 cm Luftäquivalent, Aktivität etwa 100 Millicurie, daher auf 10 mm Länge 50 Millicurie; α-Ausbeute $= \frac{1}{2r\pi} - \frac{1}{8r^2\pi^2} \sim \frac{1}{4}$.

Ablenkung	Gerechnet	Gemessen
Für elektr. (75000 Volt/cm × 2,14 cm) und magn. Feld 46900 Gauß × cm	für $\frac{e}{m} = 9640$	+ 9 + 9,3 (+ 11,1) + 9,1 + 9,1 (+ 7,6) + 9,1
	+ 9,2	+ 9,12 (+ 9,18) im Mittel

Von mehreren Versuchen, die teils mit offenem Präparat und vorgeschaltetem Paraffindünnschnitt, teils mit ausgekleideter Kapillare gemacht wurden und die größtenteils wegen Verseuchung keine klaren Resultate ergaben, war dieser Versuch der reinste, da er von dieser Störung frei war. (Wegen der im Verhältnis zur Primärintensität minimalen Ausbeute stört schon die geringste Verseuchung den Versuch

empfindlich.) Die Ausbeute war, auch durch die Ausnutzung von allen drei α-Strahlern, so günstig, daß man auf das Intensitätsmaximum direkt einstellen konnte. Die beiden eingeklammerten Einzelmessungen sind in Zeiten momentaner Ermüdung erfolgt (gleich bei der Einstellung als unsicher angegeben) und sind offenbar Einstellungen auf den Rand des Bildes, wie ich sie bei den Eichmessungen mit Polonium bei ermüdetem Zustande oft feststellen konnte. Setzt man diese Werte etwa mit halbem Gewicht ein, so erhält man den eingeklammerten Mittelwert; von Rechts wegen muß man sie aber streichen und erhält somit

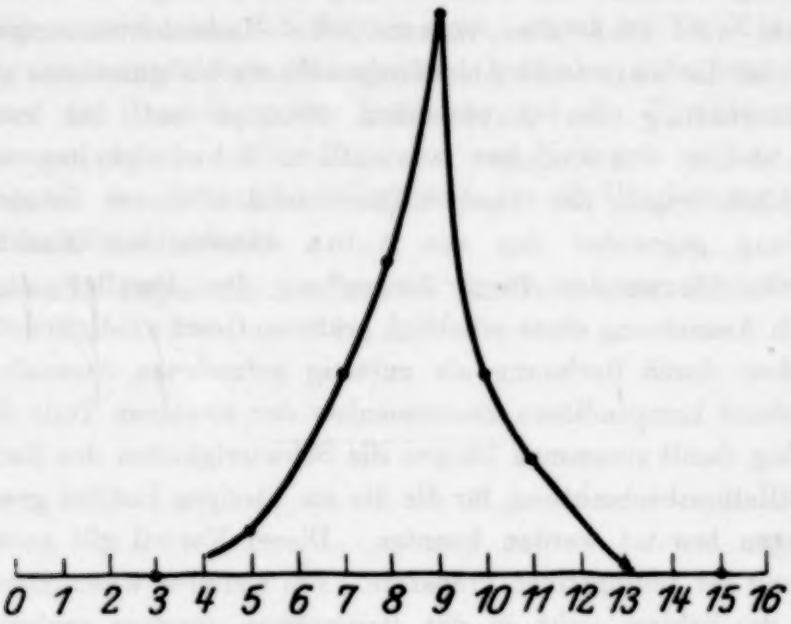


Fig. 6. Experimentell bestimmte Kurve des „H-Spektrums".
(Für α-Strahlen müßte das — unscharfe — Maximum etwa bei 4 liegen).

9,12 mm als gemessenen Wert der Ablenkung, der von dem berechneten um nicht ganz 1 Proz. abweicht. Setzt man den möglichen Fehler des elektrischen und magnetischen Feldes je 1 Proz., den Beobachtungsfehler 0,1 mm, also auch etwa 1 Proz., so kann man das Resultat ohne weiteres als auf 3 Proz. genau angeben.

Außer den Einstellungen wurde noch eine Felderauszählung vorgenommen, wobei im zentralen Teil des Bildes Gruppen gezählt werden mußten (es waren etwa drei Szintillationen pro Sekunde). Das Resultat ist in der Kurve Fig. 6 wiedergegeben.

Die Kurve scheint in Form und Ausdehnung von der für das Parallelspaltsystem angegebenen Verteilung (Fig. 5) erheblich abzuweichen; das ist aber nur durch die Breite der Okularblende verursacht, welche 2 mm

des Gesichtsfeldes begrenzt. Die Form der Fig. 5 würde man natürlich nur mit einer unendlich schmalen Blende erhalten. Der etwas flachere Abfall nach der linken Seite war vorauszusehen und ist bereits an anderer Stelle erklärt.

Zusammenfassung.

Bei dem derzeitigen Stande der Probleme der Atomzertrümmerung erscheint eine Feststellung des Charakters der Atomtrümmer, inbesondere der sogenannten H-Partikeln, als vermutlich kleinster Bausteine des Atomkerns, von grundlegender Bedeutung. Da die wenigen bisher vorliegenden Versuche zur Beantwortung dieser Frage bei weitem nicht ausreichen, wird nach einer einwandfreien Massenbestimmungsmethode gesucht und die Astonsche Ablenkungsmethode als günstigste gefunden. Einer Anwendung des Astonschen Prinzips auf das vorliegende Problem stellen sich zunächst beträchtliche Schwierigkeiten entgegen, hauptsächlich wegen der rund milliardenmal kleineren Intensität der H-Strahlung gegenüber den von Aston untersuchten Kanalstrahlen. Sie werden überwunden durch Anwendung des „Parallelspaltsystems“ und durch Ausnutzung eines erheblich größeren Geschwindigkeitsbereiches bis zu dem durch Rechnung als zulässig gefundenen Ausmaße; ferner durch äußerst kompendiösen Zusammenbau der einzelnen Teile des Apparates. Eng damit zusammen hängen die Schwierigkeiten des Nachweises, der Szintillationsbeobachtung, für die die am hiesigen Institut gewonnenen Erfahrungen benutzt werden konnten. Dieser Vorteil gilt auch für die Herstellung der radioaktiven Präparate. Ein weiteres wesentliches Detail ist, daß der Schirm nicht in der Brennebene, sondern senkrecht zum Strahlengang steht; dafür ist eine Einstellung durch Variation der entsprechend geeichten Felder vorgesehen. Die Geschwindigkeit der zu untersuchenden Strahlen ist etwa zehnmal größer als die der Kanalstrahlen, die elektrische Ablenkbarkeit also hundertmal kleiner. (Zur Ablenkung der Kanalstrahlen genügen einige hundert Volt.) Dadurch werden außer einer entsprechenden Durchbildung des Apparates größere Hilfsapparaturen erforderlich (Hochspannungs- und Hochvakuumanlage).

Die Genauigkeit kann unter diesen Umständen selbstverständlich nicht die der Astonschen Präzisionsmessungen erreichen, ist aber, wie unter anderen die Eichmessungen mit α-Strahlen zeigen, mehr als genügend, um die hier untersuchten Fragen sicher zu beantworten. Für eine spätere Entwicklung wird es offenbar möglich sein, die Genauigkeitsansprüche noch herabzusetzen, um Strahlen, deren Zahl besonders klein ist, untersuchen zu können. Andererseits wäre zur Bestimmung schwererer Atom-

trümmer, deren e/m-Werte näher beieinander liegen, eine Erhöhung der Präzision nötig.

Die Eignung des Apparates für den gedachten Zweck zeigt ferner die Untersuchung von H-Strahlen aus Paraffin.

Diese Messung beweist außerdem zum erstenmal in genauer Weise, daß die natürlichen H-Strahlen Wasserstoffkerne (Protonen) sind.

Die Vorbereitungen zur Untersuchung von H-Strahlen aus zertrümmerten Elementen sind im Gange.

Es ist selbstverständlich, daß eine so umfängliche Untersuchung nicht ohne vielfache Unterstützung durchgeführt werden konnte; es sei hier dankbar anerkannt, daß ich sie auch, zumal bei Dr. Kirsch und Dr. Pettersson und deren Mitarbeitern, gefunden habe, wobei es besonders auf die Herstellung der Präparate und die Durchführung der Beobachtungen ankam. Allen Freunden und Kollegen sei hier für ihre Mithilfe, sowie den befreundeten Instituten für die Überlassung einzelner Apparate herzlichst gedankt.

Wien, II. Physikalisches Institut der Universität, Juni 1925.

Über die spezifische Wärme der Wasserstoffmolekel.

Von **A. Predwoditelew** in Moskau.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 7. Juli 1925.)

1. Es wird eine Formel aufgestellt, die den Temperaturgang der Rotationswärme des Wasserstoffs liefert, von der klassischen Quantentheorie abgesehen. 2. Es wird der Zusammenhang zwischen der Rotationswärme und dem Siedepunkt des Wasserstoffs abgeleitet. 3. In dem Temperaturintervall von 35 bis 500° abs. wird der Temperaturgang der Rotationswärme übereinstimmend mit dem Experiment wiedergegeben.

§ 1. Einstein war der erste, welcher 1907 die Ergebnisse der Quantentheorie auf die Berechnung der spezifischen Wärmen anwendete[1]). Er nahm an, daß die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme durch den Temperaturverlauf der Ableitung nach der Temperatur der mittleren Energie eines Planckschen Resonators bestimmt wird. Der spektrale Charakter der Temperaturstrahlung wurde nicht in Rechnung gezogen. Diese letzte Annahme kann nicht als vollständig berechtigt angesehen werden. Es folgten darauf die Arbeiten von Debye[2]), Born und Kármán[3]), welche erlaubten, sich von den Folgerungen aus dieser Annahme, welche sich bei der Vergleichung der Theorie mit dem Experimente zeigte, zu befreien.

Der Einfluß des spektralen Charakters der Temperaturstrahlung gibt sich besonders scharf in der Quantentheorie der spezifischen Wärmen der Gase kund.

Die spezifische Wärme der Gase ist aus zwei Teilen zusammengesetzt; der eine Teil wird durch die fortschreitende Bewegung der Molekel bedingt und hängt von der Temperatur nicht ab, der andere Teil ist durch die Rotationsbewegung der Molekel bedingt und bestimmt den Verlauf der spezifischen Wärme der Gase mit der Temperaturänderung.

Im Jahre 1913 haben Einstein und Stern[4]) den Versuch gemacht, die Rotationswärme einer zweiatomigen Gasmolekel zu berechnen. In dieser Arbeit lösen die Autoren von Anfang an die Frage, wie die Rotationsschwingungszahl von der Temperatur abhängt. Sie nehmen an, daß die Rotationsenergie der Molekel und die mittlere Energie eines Planckschen Resonators einander einfach gleich sind. Wenn man mit

---

[1]) A. Einstein, Ann. d. Phys. **22**, 180, 1907.
[2]) P. Debye, ebenda **39**, 789, 1912.
[3]) M. Born und Th. Kármán, Phys. ZS. **13**, 297, 1912; **15**, 65, 1913.
[4]) A. Einstein und O. Stern, Ann. d. Phys. **40**, 551, 1913,

K das Trägheitsmoment der Molekel und mit ν die Rotationsschwingungszahl bezeichnet, so wird nach Einstein und Stern[1]) die folgende Relation gelten:

$$p\nu^2 = \frac{h\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{\alpha T}} - 1\right)} \quad \text{(erste Variante)}$$

oder

$$p\nu^2 = \frac{h\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{\alpha T}} - 1\right)} + \frac{h\nu}{2} \quad \text{(zweite Variante).}$$

Dabei ist $p = 2\pi^2 K$.

Diese Gleichungen bestimmen die Temperaturabhängigkeit der Rotationsschwingungszahl und man kann mit deren Hilfe leicht den Wert der spezifischen Wärme des Gases berechnen. Das erhaltene Resultat stimmt aber mit dem Experiment nicht überein.

1914 hat Ehrenfest[2]) eine Theorie entwickelt, die auf anderen Annahmen gegründet ist.

Er nahm an, daß die Rotationsenergie der Gasmolekel durch die Relation bestimmt ist

$$E_r = 2\pi^2 K \nu_n^2,$$

und daß die Rotationsschwingungszahl ν_n die Hypothese von Bjerrum, nämlich:

$$\nu_n = n\nu,$$

befriedigt. Nach Bearbeitung dieser Annahmen mittels Methoden der statistischen Mechanik erhält der Autor einen Ausdruck für die Rotationswärme, welcher bei weitem nicht durch das Experiment gestützt wird.

Mit einem Präzisieren der Ideen von Ehrenfest beschäftigten sich Reiche[3]) und endlich E. C. Kemble und V. Vleck[4]). Aber abgesehen von den verhältnismäßig guten Resultaten, welche hauptsächlich von den letztgenannten Forschern erhalten wurden, kann man schwerlich die Frage als endgültig gelöst betrachten.

Im folgenden ist ein Versuch gemacht, die spezifische Rotationswärme einer Wasserstoffmolekel auf Grund ganz anderer Annahmen zu berechnen.

§ 2. Wir nehmen an, daß die Wasserstoffmolekel einen unelastischen Dipol vorstellt, welcher sich um eine Achse dreht, die durch den Massenmittelpunkt geht. Diese Rotation wird nicht als eine Lorentzsche Strahlung betrachtet, denn es strömt ein stetiger Energiefluß von den

[1]) A. Einstein und O. Stern, Ann. d. Phys. **40**, 551, 1913.
[2]) Ehrenfest, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 451, 1913.
[3]) F. Reiche, Ann. d. Phys. **58**, 657, 1919.
[4]) E. Kemble und V. Vleck, Phys. Rev. **21**, 653. 1923.

umgebenden Molekeln her. Mathematisch stellten sich die Verhältnisse so dar: der Dipol wird in einen Kasten mit idealer Reflexion an den Wänden gebracht[1]). In diesem Falle wird die vom Dipol verlorene Energie wegen der Lorentzschen Strahlung wieder zum Dipol zurückkehren und das System wird unbestimmt lange existieren können. Die Wirkung des Kastens läuft nicht nur darauf hinaus, daß eine Drehung des Poyntingschen Vektors bewirkt wird, sondern seine Abmessungen bestimmen auch die Phasendifferenz der vom Dipol entsandten und der auf ihn zurückfallenden Welle. Diese Phasendifferenz wird so gewählt, daß die Wirkung des Kastens auf den Wasserstoffdipol vollständig äquivalent sei der Wirkung der denselben umgebenden Molekeln auf ihn. Solche Betrachtung fordert, die Abmessungen des kompensierenden Kastens funktional mit der Dichtigkeit der Molekel zu verbinden.

Die lebendige Kraft der Rotation des Dipols bekommt nun auf Grund der gemachten Annahme folgende Gestalt:

$$T_r = n\frac{\pi c^2 A}{\varrho} = n\frac{\beta}{\varrho}. \tag{1}$$

Es bedeutet ϱ eine Größe, welche die Abmessungen des kompensierenden Kastens bestimmt, c die Lichtgeschwindigkeit, A das Produkt der Masse eines der geladenen Gebilde des Dipols mit der Entfernung dieses Gebildes vom Massenmittelpunkt und n eine ganze Zahl, welche von Eins bis Unendlich variieren kann. Wenn wir auf die Relation (1) das Maxwellsche Verteilungsgesetz anwenden, bekommen wir den folgenden Ausdruck für die mittlere Rotationsenergie des Dipols:

$$U = \frac{\beta}{\varrho}\frac{1}{\left(e^{\frac{\beta}{\varrho\alpha T}} - 1\right)}. \tag{2}$$

Wie schon oben bemerkt wurde, bedeutet ϱ eine gewisse Funktion der Verteilungsdichtigkeit der Molekel und hängt folglich im allgemeinen von der Temperatur ab. Deswegen wird die rotationsspezifische Wärme folgendermaßen ausgedrückt:

$$C_r = R\frac{\partial U}{\partial T} = R\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1\right)^2}\left[1 - \frac{T}{\Theta}\frac{\partial \Theta}{\partial T} - \frac{T^2}{\Theta^2}\frac{\partial \Theta}{\partial T}\left(1 - e^{\frac{\Theta}{T}}\right)\right] \tag{3}$$

wo $\Theta = \frac{\beta}{\alpha\varrho}$ ist.

---

[1]) A. Predwoditelew, ZS. f. Phys. **32**, 861, 1925.

§ 3. In meiner Arbeit über das Löschen des Fluoreszenzlichts in Farbstofflösungen in Abhängigkeit von der Konzentration[1]) habe ich angenommen, daß ϱ in erster Annäherung proportional der Dichtigkeit der Molekelverteilung ist, d. h.

$$\varrho = q \frac{P}{RT}. \tag{4}$$

Es bedeutet hier P den osmotischen Druck, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Die Größe $\frac{P}{RT}$ bestimmt die Dichtigkeit der Molekelverteilung und hängt, wenn wir es mit Lösungen zu tun haben, wenig von der Temperatur ab, wenigstens in den Grenzen, in denen die Zustandsgleichung in der Form

$$P = RTc$$

gilt, wo c die Dichtigkeit der Molekelverteilung bedeutet.

In der allgemeinsten Form kann die Zustandsgleichung folgendermaßen geschrieben werden:

$$P = RT\left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \cdots\right).$$

Es bedeutet hier B nach der Terminologie von Kamerlingh Onnes das zweite Virial der Zustandsgleichung, C das dritte usw.

Jetzt können wir nach (4) für ϱ die folgende Gleichung schreiben:

$$\varrho = q\left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2} + \frac{C}{v^3} + \cdots\right),$$

oder im Falle der Anwendung der van der Waalsschen Gleichung

$$\varrho = q\left(\frac{1}{v} + \frac{B}{v^2}\right).$$

Wenn man in dieser Gleichung B durch den Wert

$$b - \frac{a}{RT}$$

ersetzt, wo b und a die van der Waalsschen Konstanten bedeuten, so erhält man

$$\varrho = \frac{q(v+b)}{v^2}\left\{1 - \frac{a}{(v+b)RT}\right\}. \tag{5}$$

Für den Zustand eines Gases in der Nähe der Siedetemperatur kann man den angenäherten Ausdruck der van der Waalsschen Gleichung, nämlich

$$\frac{a}{v^2}(v-b) = RT_s,$$

[1]) A. a. O.

als gültig betrachten. (T_s bedeutet hier die Siedetemperatur.) Daraus folgt, wenn man die höheren Potenzen von $\frac{b}{v}$ vernachlässigt,

$$T_s = \frac{a\left(1-\frac{b}{v}\right)}{vR} = \frac{a}{R(v+b)}. \tag{6}$$

Mit Hilfe der Gleichung (6) kann man der Gleichung (5) folgende Gestalt geben:

$$\varrho = \frac{k(v+b)}{v^2}\left[1-\frac{T_s}{T}\right] = \varrho_0\left(1-\frac{T_s}{T}\right). \tag{7}$$

§ 4. Die Temperaturabhängigkeit von ϱ ist nun gefunden. Wenn man diesen Wert in § 2, Gleichung (3) einsetzt, bekommt man:

$$C_r = R\left(\frac{a}{T-T_s}\right)^2 \frac{e^{\frac{a}{T-T_s}}}{\left(e^{\frac{a}{T-T_s}}-1\right)^2}\left\{1+\frac{T_s}{T-T_s}-\frac{T_s}{a}\left(1+e^{-\frac{a}{T-T_s}}\right)\right\}, \tag{8}$$

wo $a = \frac{\beta}{\alpha\varrho_0}$ ist.

Da die Größe a ihrer Bedeutung nach viel größer ist als die Siedetemperatur des Wasserstoffs, die 21° abs. beträgt, so kann man in (8)

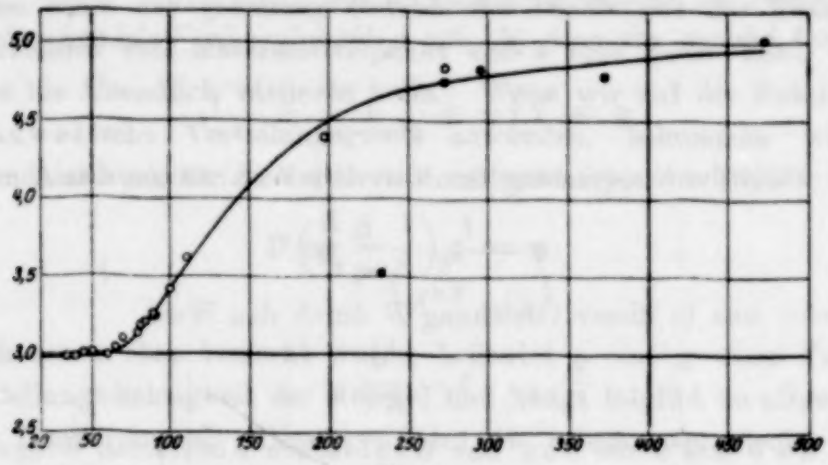


Fig. 1.

○ nach A. Eucken. ● Mittel aus Literaturwerten.

das letzte Glied in den geschweiften Klammern vernachlässigen. Dieser Umstand erlaubt, dem Ausdruck für die Rotationswärme der Wasserstoffmolekel die folgende endgültige Gestalt zu geben:

$$C_r = R\left(\frac{a}{T-T_s}\right)^2 \frac{e^{\frac{a}{T-T_s}}}{\left(e^{\frac{a}{T-T_s}}-1\right)^2}\left\{1+\frac{T_s}{T-T_s}\right\}. \tag{9}$$

Die Vergleichsresultate der Theorie mit dem Experiment sind in der Tabelle 1 wiedergegeben und in der Fig. 1 graphisch dargestellt. Die Übereinstimmung ist eine befriedigende.

Die Abweichungen der experimentellen Ergebnisse von der theoretischen Kurve bei sehr hohen Temperaturen widersprechen nicht den hier auseinandergesetzten Betrachtungen. Dieser Fall wird in einer besonderen Abhandlung besprochen werden.

Tabelle 1.

T	Versuch C_v	Theorie C_t	$C_t - C_v$ in Proz.	T	Versuch C_v	Theorie C_t	$C_t - C_v$ in Proz.
35	2,98	2,98	0	90	3,26	3,26	0
40	2,98	2,98	0	91	3,25	3,28	0,9
45	3,00	2,98	0,7	100	3,42	3,42	0
50	3,01	2,98	1,0	110	3,62	3,59	0,8
60	2,99	2,99	0	196,5	4,39	4,47	1,9
65	3,04	3,02	0,6	273	4,84	4,75	—
70	3,10	3,04	1,9		4,75		
80	3,14	3,14	0	295	4,83	4,78	1,0
82	3,19	3,16	0,9	373	4,78	4,87	1,8
85	3,21	3,20	0,3	473	5,02	4,96	1,2

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des physikalischen Laboratoriums des Moskauer wissenschaftlichen Instituts, Herrn Professor Akademiker P. P. Lasarew, für das Interesse, daß er meiner Arbeit gewidmet hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Moskau, Juli 1925.

Die Helligkeitsverteilung auf beleuchteten Zylinderflächen.

Von **Paula Wolmeringer** in Aachen.

Mit 26 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juli 1925.)

Nach einem zusammenfassenden Bericht über die vorliegenden Theorien und Experimentalarbeiten berichtet die vorliegende Arbeit von Versuchen über die Verteilung der Helligkeit auf parallel beleuchteten Zylinderflächen aus Magnesiumoxyd, Zeichenpapier, Mattaluminium und Atlasseide bei verschiedenen Beleuchtungsphasen. Der Vergleich mit der theoretischen Helligkeitsverteilung zeigt, daß weder das Lambertsche noch das Lommelsche Gesetz die Reflexion des Lichtes an diffus reflektierenden Substanzen befriedigend darstellt. Das stimmt überein mit früheren experimentellen Erfahrungen anderer an ebenen Flächen. Die Abweichungen machen sich am stärksten bemerkbar an Stellen von kleinem Einfalls- und großem Ausfallswinkel.

§ 1. Einleitung. Die Arbeit will die Frage beantworten: Wie sieht eine von fern, d. h. parallel beleuchtete Kugel aus, deren gleichmäßige Oberfläche vollkommen oder teilweise diffus reflektiert? Die Frage ist von physikalischem und astronomischem Interesse.

Experimentalarbeiten über die Helligkeitsverteilung auf Kugeln liegen unseres Wissens nach nicht vor. Nur der Mond ist von Pickering[1]) und von Goetz[2]) an einer größeren Zahl von besonders hervorstechenden Stellen, wie Kratern, Ringgebirgen, einzelnen Maren durchgemessen worden, ohne indessen auf die hier gestellte Frage Bezug zu nehmen. Dies ist auch gerade beim Mond wegen seiner ungemein verschiedenartigen Oberfläche gänzlich unmöglich. Rauhigkeiten veranlassen höchstwahrscheinlich auch die bekannte größere Helligkeit in nächster Nähe des Randes.

Man kann indessen die Frage nach der Helligkeitsverteilung auf einer beleuchteten Kugel oder anderen gekrümmten Fläche, deren Klarstellung nicht ohne weiteres ersichtlich oder selbstverständlich ist, aus bereits vorliegendem photometrischen Versuchsmaterial an ebenen Flächen beantworten. Dies geschieht weiter unten in § 3.

Sodann kann man auch aus den vorliegenden theoretischen Beleuchtungsgesetzen die Helligkeit der verschiedenen gegen Beleuchtungs- und Blickrichtung geneigten Teile berechnen. Das geschieht in § 4. Aus den Gesetzen ergeben sich auch die Orte gleicher Helligkeit auf

---

[1]) Müller, Photometrie der Gestirne S. 343, 1897.

[2]) Veröffentlichungen der Sternwarte Österberg zu Tübingen, Bd. 1, Heft 2.

einer gekrümmten Fläche. Ihre Verbindungslinie führt nach Burmester den Namen Isophengen, Hellegleichen[1]). Die Kurven, entlang welchen die Stärke der Beleuchtung dieselbe ist, hat er Isophoten genannt. Nach Müller hat Anding für die Kugel die den verschiedenen Beleuchtungsgesetzen entsprechenden Isophengen bei den einzelnen Phasen bestimmt.

§ 2. Die Beleuchtungsgesetze. Bekanntlich existieren drei Gesetze, von denen jedes den Anspruch erhebt, die Helligkeit einer Fläche darzustellen, auf die das Licht unter bestimmtem Winkel einfällt, und die unter bestimmtem Winkel betrachtet wird; das Lambertsche, das Lommel-Seeligersche und das Eulersche. Die bis heute vorliegenden Untersuchungen und auch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen keines der Gesetze vollkommen und gehen sogar in ihren Abweichungen weit auseinander.

1. Das bekannteste und älteste Gesetz ist das Lambertsche[2]). Er übertrug einfach sein lediglich aus der Beobachtung, daß die Sonnenscheibe überall gleich hell erscheint, gefolgertes Emanationsgesetz für Selbstleuchter auf solche Körper, die mit erborgtem Licht leuchten.

Das Lambertsche cos-Gesetz lautet:

$$dq_1 = L_1 . ds \cos i . \cos \varepsilon,$$

worin dq_1 die von dem unter dem Einfallswinkel i getroffenen Oberflächenelement ds unter dem Winkel ε ausgesandte Lichtmenge, also die Lichtstärke des Flächenelements ds, bedeutet. L hängt von der Intensität und Entfernung der Lichtquelle ab.

Da die scheinbare Größe des Flächenelements proportional mit $\cos \varepsilon$ ist, so hebt sich beim Dividieren durch $\cos \varepsilon \cos \varepsilon$ fort, und es folgt, daß die Helligkeit der Fläche unabhängig ist von dem Winkel, unter dem sie betrachtet wird und nur mit dem Kosinus des Inzidenzwinkels sich ändert.

$$h_1 = dq_1 : ds . \cos \varepsilon = L_1 . \cos i.$$

Lommel gibt in einer Abhandlung über Fluoreszenz[3]) einen theoretischen Beweis des Lambertschen $\cos \varepsilon$-Gesetzes, aber nur für selbstleuchtende undurchsichtige Körper. Er setzt hier wie bei der Ableitung seines Reflexionsgesetzes für diffus reflektierende Substanzen voraus, daß die Volumelemente die lichtstrahlenden sind und das Licht auf dem Wege aus dem Innern heraus eine gewisse Absorption erleidet.

---

[1]) Wiener, Wied. Ann. **47**, 639, 1892.
[2]) Photometria, Augsburg 1760.
[3]) Wied. Ann. **10**, 449, 1880.

Für den schwarzen Körper im besonderen ergibt die Anwendung des zweiten Hauptsatzes die Gültigkeit des Lambertschen $\cos\varepsilon$-Gesetzes (s. Drude, Lehrbuch der Optik.)

Das Lambertsche cos-Gesetz für nicht selbstleuchtende, zerstreuende Körper ergibt sich auch als Spezialfall aus dem Lommelschen. Der Körper muß dazu absolut weiß oder verschwindend gering absorbierend sein, und die Proportionalität mit $\cos i$ bezieht sich auf die nach allen Richtungen ausgestrahlte Lichtmenge, und die unter dem Winkel ε ausgestrahlte Lichtmenge ist $\cos\varepsilon$ proportional, wenn die Fläche von allen Seiten beleuchtet wird.

Uljanin[1]) gelangt durch folgende Überlegung zu dem Lambertschen Gesetz für diffus reflektierende Substanzen. Er betrachtet sie zunächst als Selbstleuchter. Von der Oberfläche einer solchen Fläche macht er sich eine ähnliche Vorstellung wie Bouguer (s. § 2 Schluß). Er denkt sich die Oberfläche aus sehr kleinen, nach allen Richtungen gleichmäßig orientierten Flächenelementen gebildet. Eine solche Fläche wird nach Uljanin durch ein Diaphragma unabhängig von der Richtung immer dieselbe Strahlung schicken, da die Anzahl der in der Winkeleinheit sichtbaren Flächenelemente zwar im Verhältnis $1:\cos\varepsilon$ zunimmt, die Flächenelemente sich aber zum Teil verdecken, und daher die wirksame Oberfläche mit $\cos\varepsilon$ proportional ist, d. h. aber mit anderen Worten, daß die Strahlung pro Flächeneinheit unabhängig ist von der Ausstrahlungsrichtung, also die Flächenhelle für jedes ε gleich ist, wie es Lambert verlangt.

2. Lommel[2]) behandelt die diffuse Reflexion als eine Zerstreuung im Innern des nach Art von Milchglas durchscheinenden Körpers.

Auf Grund dieser Vorstellung ergibt sich das Lommelsche Gesetz in der einfachsten Form:

$$dq_2 = L_2 . ds . \frac{\cos i . \cos\varepsilon}{\cos i + \cos\varepsilon} .$$

Seeliger[3]) fand, von ähnlichen Überlegungen ausgehend, dasselbe Gesetz.

Bei der Ableitung dieser Form des Gesetzes ist ganz davon abgesehen, daß jedes Volumenelement auch von allen übrigen Licht empfängt, und daß das Licht, das jedes einzelne von ihnen aussendet, sich daher zusammensetzt aus dem Anteil, der von außen eindringt, und dem, der ihm von den übrigen Volumelementen des Körpers zugestrahlt wird.

---

[1]) Wied. Ann. **62**, 531, 1897.
[2]) Wied. Ann. **36**, 473, 1889.
[3]) Wied. Ann. **34**, 893, 1888.

Berücksichtigt man diese Reflexe, so ergibt sich eine kompliziertere Form des Lommelschen Gesetzes. Gehen nur die Reflexe erster Ordnung in die Rechnung ein, so erscheint das Lommel-Seeligersche Gesetz in der Form:

$$dq_2 = \Gamma_2 ds \cdot \frac{\cos i \,.\, \cos \varepsilon}{\cos i + \cos \varepsilon}\Big[\, 1 + \mu' \,.\, \cos \varepsilon \log \frac{(1 + \cos \varepsilon)}{\cos \varepsilon} + \mu' \,.\, \cos i \,.\, \log \Big(\frac{1 + \cos i)}{\cos i}\Big)\Big],$$

wo dq_2 die Lichtmenge ist, die von der unter dem Winkel i getroffenen Fläche ds in der Richtung ε ausgestrahlt wird, während

$$\Gamma_2 = \frac{1}{4\pi \,.\, m} \cdot \mu \,.\, L,$$

wo m die Summe aus dem Absorptionskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten, μ Diffusionskoeffizient ist, und L abhängt von der Intensität der Lichtquelle und ihrer Entfernung von der beleuchteten Fläche

$$\mu' = \frac{\frac{\mu}{2m}}{1 - \frac{\mu}{2m} \cdot \eta}$$

wo μ und m die angegebene Bedeutung haben und φ eine Konstante ist, deren Wert zwischen 1 und 2 liegt.

Für die Helligkeit ergibt sich

$$h_2 = \Gamma_2 \cdot \frac{\cos i}{\cos i + \cos \varepsilon}\Big[1 + \mu' \,.\, \cos \varepsilon \,.\, \log \cdot \frac{1 + \cos \varepsilon}{\cos \varepsilon} + \mu' \,.\, \cos i \,.\, \Big(\frac{\lg\ 1 + \cos i}{\cos i}\Big)\Big].$$

3. Das dritte Beleuchtungsgesetz stammt von Euler. Nach ihm spielen ebenso wie nach Lambert nur die Oberflächenelemente eine Rolle bei der Lichtein- und -ausstrahlung, aber er weicht von Lambert ab in der Annahme, daß die von dem Flächenelement ds ausgestrahlte Lichtmenge unabhängig ist von ε. Sie ist nur $\cos i$ proportional nach Euler.

$$dq_3 = L_3 \,.\, ds \,.\, \cos i.$$

Für die Helligkeit des Elementes ergibt sich daher, daß sie mit $\cos \varepsilon$ umgekehrt proportional ist:

$$h_3 = L_3 \cdot \frac{\cos i}{\cos \varepsilon},$$

d. h. um so größer ist, je kleiner cos ε, also je größer ε. Das hieße z. B. für den Zylinder, daß die Ränder heller wären als die Mitte, ebenso bei einer Kugel. Der eingangs erwähnte helle Rand des Vollmondes würde also der Eulerschen Theorie entsprechen, und vielleicht ist es daraus zu erklären, daß das Eulersche Gesetz in der Astronomie vielfach zur Berechnung der Planetenhelligkeiten benutzt worden ist. Brisson[1]) setzte auch die Helligkeit dem Kosinus des Emanationswinkels umgekehrt proportional, und er beruft sich dabei ausdrücklich auf den hellen Umriß des Vollmondes. In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß diese Erscheinung aus den besonderen Verhältnissen des Mondes zu erklären und keine allgemeine Eigenschaft kugelförmiger Körper ist.

4. Die bei fast allen sogenannten matten Flächen beobachtete Spiegelung führte Bouguer zur Aufstellung seiner sogenannten Spiegelchentheorie. Ein Gesetz abzuleiten auf Grund seiner Vorstellungen, ist ihm nicht gelungen. Bouguer nimmt an, daß die Oberfläche eines rauhen Körpers aus einer zahllosen Menge von kleinen spiegelnden Elementen besteht, die unter allen möglichen Winkeln gegen die Oberfläche geneigt sind und das Licht nach den Gesetzen der Spiegelung zurückwerfen. Die Gesamtoberfläche dieser Flächen soll am größten sein in der der Oberfläche gleichen Richtung. Diese Auffassung hat Bouguer in seinem Traité d'optique (1760) durchgeführt.

Nimmt man zu seiner Annahme, daß die Fläche der spiegelnden Flächenteilchen am größten ist, je kleiner der Winkel mit der Gesamtoberfläche ist, die Tatsache hinzu, daß bei merklicher Spiegelung i und ε größer als 60^0 sind und die Stärke der Spiegelung mit wachsendem i zunimmt, so läßt sich die von allen gemachte Beobachtung, daß die Spiegelung am größten ist bei einem Ausfallswinkel, der etwas größer ist als der zugehörige Einfallswinkel, erklären:

Wächst ε über i um wenige Grade hinaus, so wächst damit der Winkel der spiegelnden Flächenelemente gegen die Gesamtoberfläche, der gleich $^1/_2 \cdot (\varepsilon - i)$ ist, wie eine einfache geometrische Überlegung zeigt. Die Fläche dieser Flächenelemente ist aber nach Bouguer kleiner, allerdings wenig, wenn ε sich nur wenig von i unterscheidet. Demnach müßte die Spiegelung abnehmen, aber der Verminderung durch die Abnahme der spiegelnden Fläche steht gegenüber, daß mit ε der Einfallswinkel $^1/_2 (\varepsilon + i)$ wächst und daher die Spiegelung zunimmt. Erfahrungs-

[1]) Wied. Ann. 47, 640, 1892.

gemäß nimmt nun die Helligkeit sehr rasch zu mit dem Inzidenzwinkel i, wenn i größer als 60° ist. Die Zunahme bei Wachsen von ε wird daher die Abnahme überwiegen.

§ 3. Übersicht über bisherige Experimentalarbeiten. Werfen wir nun einen Blick auf die vorliegenden experimentellen Arbeiten zu den Beleuchtungsgesetzen und sehen, ob und wie weit die Verfasser sie bestätigt gefunden haben.

I. Allgemeines zu diesen Arbeiten. Zur Diskussion ihrer Ergebnisse haben viele die graphische Darstellung nach Bouguer benutzt. Nach Bouguer kann man folgende Flächen konstruieren:

a) Man trägt bei i = const auf jedem von dem Mittelpunkt der Fläche F ausgehenden Strahl die in dieser Richtung gemessene Helligkeit h als Vektor auf. Die Endpunkte der Strecken liegen auf der sogenannten Helligkeitsfläche. Sie ist bei Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes eine Halbkugel mit dem Radius $\cos i$.

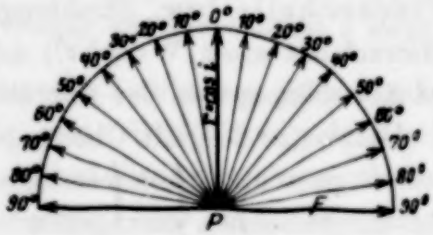


Fig. 1a.

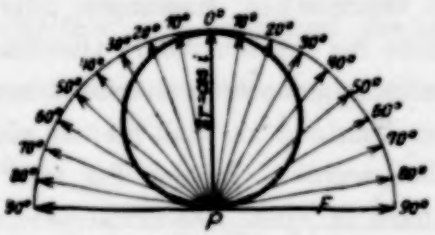


Fig. 1b.

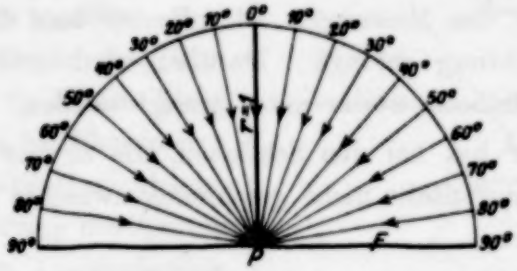


Fig. 1c.

b) Man trägt die Lichtstärke als Funktion von ε auf den von P ausgehenden Strahlen auf. Die Endpunkte dieser Strecken erfüllen die Diffusionsfläche, die nach Lambert eine in P berührende Kugel ist vom Durchmesser $\cos i$, da die Länge der abgetragenen Strecken nach diesem Gesetz $= h \cdot \cos \varepsilon$ ist.

c) Man trägt für ein gegebenes ε auf jedem der nach P gezogenen Strahlen die Helligkeit auf, unter welcher durch seine Wirkung die Fläche in der festen Richtung ε erscheint. Diese Fläche wird Beleuchtungsfläche genannt; sie ist nach Lambert eine Kugel, die F in P be-

rührt und den Durchmesser 1 hat. Diese Flächen geben ein anschauliches Bild der Abweichungen von dem Gesetz. Manche haben sich auf die Darstellung in einem Meridian, also auf die Ebene beschränkt.

Die Messung des reflektierten Lichtes geschieht in den vorliegenden Arbeiten entweder unter Benutzung der Einwirkung des Lichtes auf das Auge oder der thermischen Wirkung der Gesamtstrahlung. Die erstere, die eigentlich photometrische Messungsmethode, haben die meisten angewandt und, abgesehen von Wiener, der mit bloßem Auge beobachtet, unter Zwischenschaltung eines Photometers.

Bei der visuellen und der thermischen Messung des Lichtes ist sorgfältig darauf zu achten, welche photometrische Größe zur Beobachtung gelangt, die Lichtstärke des Flächenelements bzw. Strahlungsstärke bei thermischen Messungen oder die Flächenhelle bzw. Strahlungsstärke für die scheinbare Oberfläche. Hierauf hat schon Wright[1]) aufmerksam gemacht und schiebt mancherlei Abweichungen in der Literatur dem Umstand zu, daß hierauf nicht mit genügender Sorgfalt Obacht gegeben wurde. In der Tat sind die beiden genannten photometrischen Größen in einer der umfangreichsten und am genauesten durchgeführten Arbeiten, nämlich der von Messerschmitt[2]), nicht genügend auseinandergehalten, und bei den Messungen ist offenbar bald die eine, bald die andere zur Beobachtung gelangt. Darüber wird noch einiges bei Besprechung seiner Methode weiter unten gesagt werden.

Auch Wiener hat bei den Schlüssen, die er aus seinen Beobachtungen zieht, an einer Stelle nicht geschieden zwischen der Flächenhelle und der Lichtstärke.

Nur die Lichtstärke ist nach Lambert und Lommel symmetrisch bezüglich i und ε, während Wiener seine experimentell gefundenen Helligkeitswerte für gleiche Winkelpaare unmittelbar miteinander vergleicht[3]).

Bei Photometern, bei denen man auf den Spalt akkommodiert, ist durch die Größe der untersuchten Fläche im Verhältnis zu der Breite des Photometerspaltes und zum Öffnungsverhältnis der Kollimatorlinse gegeben, welche der beiden Größen, Lichtstärke oder Flächenhelligkeit, beobachtet wird. In Fig. 2 bedeute S den Spalt des Photometers, L die Kollimatorlinse und F_1 bzw. F_2 die zu untersuchende Fläche.

[1]) Ann. d. Phys. **1**, 17, 1900.
[2]) Wied. Ann. **34**, 867, 1888.
[3]) Wied. Ann. **47**, 642, 1892.

Es sind zwei Fälle möglich: 1. Die Fläche F_1 ist so groß, daß sie bei gegebener Entfernung von dem Photometer bei Drehung um den Winkel ε stets den ganzen ins Photometer gelangenden Strahlenkegel ausfüllt. Der Spalt S empfängt dann bei Drehung der Fläche um den Winkel ε von einer im Verhältnis $\frac{1}{\cos\varepsilon}$ größeren Fläche Licht, und man beobachtet, indem man auf den Spalt akkommodiert, wie das bei Spektralphotometern geschieht, immer die Lichtstärke einer um $\frac{1}{\cos\varepsilon}$ größeren Fläche, und das ist bekanntlich die Flächenhelle unter dem Ausstrahlungswinkel ε. Die Beleuchtung des Spaltes ist, Lambertsches Gesetz vorausgesetzt, stets dieselbe, da die strahlende Fläche bei der Drehung um den Winkel ε zwar im Verhältnis $\frac{1}{\cos\varepsilon}$ zunimmt, die ausgesandte Lichtmenge jedes Flächenelements aber mit $\cos\varepsilon$ proportional abnimmt. Die Wirkung der Drehung auf die Beleuchtung ist daher gleich Null, und darin liegt der Vorzug dieser Methode gegenüber der folgenden zweiten.

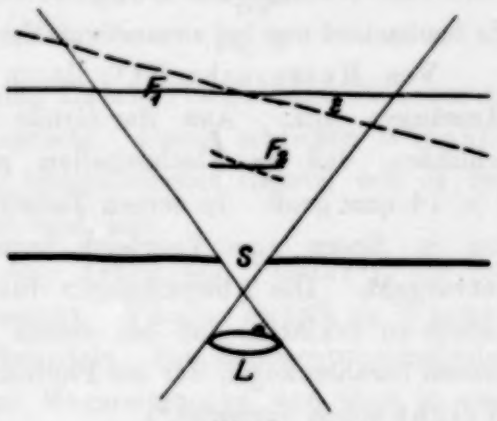


Fig. 2.

2. Dieser zweite mögliche Fall ist der, daß die Fläche klein ist, so daß sie den ins Photometer gelangenden Lichtkegel nicht ausfüllt. Die Beleuchtung des Spaltes ändert sich dann kontinuierlich mit ε. Die beobachtete Größe ist die Gesamtlichtstärke der Fläche in der betreffenden Richtung. Die erstere Methode ist von den meisten angewandt worden.

Entfernt man das Photometer von der zu photometrierenden Fläche, so bleibt in Fall I die in den Spalt eindringende Gesamtlichtmenge, die Spaltbeleuchtung, dieselbe, während sie in Fall II quadratisch mit der Entfernung abnimmt.

Bei Akkommodation auf den Spalt bleibt dieser also in Fall I gleich hell, wird aber in Fall II mit wachsender Entfernung dunkler. Wird auf die leuchtende Fläche selbst akkomodiert, so bleibt deren Flächenhelle aber in beiden Fällen ungeändert. Eine Lichtquelle erscheint dem Beobachter in jeder Entfernung gleich „flächenhell“, obwohl die von ihr ins Auge gesandte Lichtmenge quadratisch abnimmt, weil gleich-

zeitig die Bildgröße in gleichem Maße sich verkleinert. Dasselbe gilt für das photographische Bild, da die Kamera in dieser Beziehung dem Auge sich gleich verhält.

II. Kurzer Bericht über die einzelnen Arbeiten. Eine der ältesten Arbeiten zu den Beleuchtungsgesetzen ist die von Christian Wiener[1]). Er berührt im übrigen alles, was spätere im einzelnen zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht haben. Er stellte die Helligkeit einer Fläche aus gegossenem Gips unter verschiedenen Inzidenz- und Emanationswinkeln fest.

Seine Messungen bestätigen das Lambertsche Inzidenzgesetz nicht, wohl das Lambertsche Emanationsgesetz für Werte von ε zwischen 0 und 60°.

Wiener beobachtete auch einen Einfluß des Azimuts, d. h. des Winkels, den die Ein- und Ausfallsebene miteinander bilden. Auf diese Frage nimmt keines der Gesetze Rücksicht.

Vor Wiener hat Bouguer einige wenige Messungen angestellt. Er beobachtet nur bei zusammenfallender Beleuchtungs- und Blickrichtung.

Von Messerschmitt[2]) liegen aus dem Jahre 1888 umfangreiche Messungen vor. Aus der Größe der benutzten Flächen kann man schließen, daß er Flächenhellen gemessen hat. Sie sind durchweg 7×14 qcm groß. In seinen Tabellen gibt er Flächenhellen an, wie aus den in diesen zum Vergleich herangezogenen Lambertschen Werten hervorgeht. Die Abweichungen für große Emanationswinkel sind wohl daraus zu erklären, daß bei diesen Winkeln die Fläche nicht mehr den ganzen Strahlenkegel, der ins Photometer gelangen kann, füllte, wie auch Wright schon vermutet[3]).

Von etwa 70° an sind jedenfalls die Beobachtungen Messerschmitts unzuverlässig als Werte für die Flächenhelligkeit. Messerschmitt benutzte ein Polarisationsphotometer, obschon das von seinen Substanzen reflektierte Licht mit wachsendem Azimut steigende partielle Polarisation zeigt. Es hätte unbedingt ein Depolarisator verwendet werden müssen. Er photometrierte ebene Flächen aus Biskuitporzellan, Marmor, poliert und unpoliert, Sandstein und Schrott in grober und feinerer Verteilung unter verschiedenem i und ε.

Von diesen nähert sich Biskuit bis 70° stark Lambert, wie auch aus der graphischen Darstellung nach Bouguer (s. Fig. 3) hervorgeht.

---

[1]) Wied. Ann. **47**, 638, 1892.
[2]) Wied. Ann. **34**, 867, 1888.
[3]) Ann. d. Phys. **1**, 17, 1900.

Die anderen Substanzen weichen weit mehr als Biskuit von Lambert ab und noch mehr von Lommel.

Neben ebenen Flächen hat Messerschmitt auch Kugeln photometriert. Zu dem Zweck öffnete er den Photometerspalt so weit, daß alles von der Kugel auf den Spalt fallende Licht ausgenutzt wurde. Der Durchmesser der Kugeln betrug 1,2 cm. Er bestimmte also die Lichtstärke, und zwar an einer mit einer Gipsschicht überzogenen und einer mit Kreide bedeckten Kugel. Ich gebe eine graphische Darstellung seiner Resultate zusammen mit den Beobachtungen Hutchins in Fig. 5, der auch die Gesamtlichtstärke beleuchteter Kugeln zum Gegenstand seiner Untersuchungen machte.

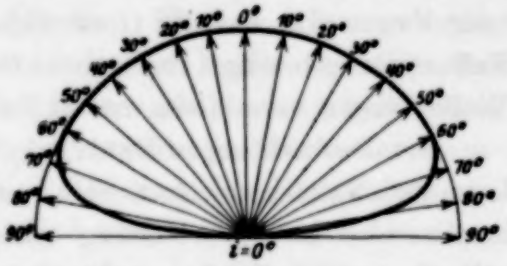


Fig. 3.

Wright[1]) untersuchte die Reflexion des Lichtes an ebenen Platten aus Ferrioxyd, Kaliumchromat, Zinkgrün und Magnesiumcarbonat. Er mißt wieder Flächenhellen. Seine Versuche bestätigten das Lambertsche Emanationsgesetz vollkommen, aber nicht das Inzidenzgesetz. Damit schließen Wrights Ergebnisse ein in bezug auf i und ε symmetrisches Gesetz, wie es das Lambertsche und und Lommelsche sind, aus.

Aus dem Jahre 1903 stammt eine Arbeit von Thaler[2]), die vor allem den Einfluß des Azimuts untersucht. Thaler knüpft an Wiener an, nur arbeitet er mit genaueren Hilfsmitteln. Sein Beobachtungsmaterial sind ebene Flächen aus mattem Glas, Magnesiumoxyd und Gips in verschieden feiner Verteilung. Die Tabellen zeigen deutlich den Einfluß des Azimuts und damit die Unzulänglichkeit der bestehenden Beleuchtungsgesetze.

Weichen auch die Ergebnisse der bisher zitierten Arbeiten von Lambert ab, so kommen sie doch Lambert näher als Lommel. Der einzige, dessen Versuche das Lommel-Seeligersche Gesetz leidlich bestätigen, ist von Aufsess. In seiner Habilitationsschrift, „Helligkeitsmessungen an Kugeln und beliebig gestalten Stücken unter verschiedener Phase", bestimmt er die Gesamthelligkeit von Kugeln aus verschiedenen Marmorsorten, Kalkstein, Granit, Gips und Basalt bei verschiedener Phase.

---

[1]) Ann. d. Phys. **1**, 17, 1900.
[2]) Ebenda **11**, 996, 1903.

Bemerkenswert ist im einzelnen aus Aufsess Arbeit, daß kleine Erhöhungen und Vertiefungen in den Kugeln keinen merkbaren Einfluß auf die Helligkeitskurven zeigten, was für die Helligkeitsmessungen an Planeten und Monden von großer Bedeutung ist. Ebenso hatte das Material keinen großen Einfluß, was bei Gestirnmessungen den Schluß auf das aufbauende Material erschweren würde. Dagegen ließ sich ein Einfluß der Farbe feststellen. Auch Messerschmitt und Wright beobachteten einen solchen. Für Rot beobachteten beide größere Abweichungen vom Lambertschen Gesetz, und zwar positive, als für Gelb, für Gelb größere als für Grün usw., was Messerschmitt erklärt aus der Beobachtung Fresnels, daß der Grenzwinkel, bei dem zu der unregelmäßigen Reflexion regelmäßige, sogenannter Glanz, hinzutritt, für die verschiedenen Wellenlängen verschieden ist, und zwar um so kleiner, je größer λ ist.

Die Beobachtungen Seeligers[1]) bestätigen auch in einem Fall das Lommel-Seeligersche Gesetz, und zwar bei Porzellan, wie Lommel im Anschluß an die Ableitung seines Gesetzes zeigt. Marmor bestätigt näherungsweise die Lambertschen theoretischen Werte. Die übrigen Versuchsmaterialien Seeligers, Papier und Karton, weichen von beiden Gesetzen ab, von Lambert mehr als von Lommel.

In der neuesten Zeit haben Woronkoff und Pokrowsky[2]) Experimente zu den Beleuchtungsgesetzen angestellt. Sie haben Lichtstärken gemessen, wie schon aus der Größe der Flächen hervorgeht (1 qcm). Als Photometer benutzten sie das Spektralphotometer von König und Martens. Weil das von ihren Substanzen reflektierte Licht zum Teil polarisiert war, depolarisierten sie es, indem sie es durch eine Milchglasscheibe hindurchgehen ließen. Sie untersuchten den Einfluß der Absorptionsfähigkeit der beleuchteten Fläche auf die Lichtzerstreuung und fanden eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Absorption und Lambertschem Gesetz: Ist die Absorption klein, dann bestätigt sich Lambert (sie finden also experimentell, was Lommel theoretisch aus seinem Gesetz abgeleitet hat, wie in § 1 gesagt ist, nur daß Lommel allseitig beleuchtete Flächen voraussetzt). Stark absorbierende Substanzen reflektieren nach Woronkoff und Prokowsky nicht nach der vom Lambertschen Gesetz vorgeschriebenen Weise, und die Abweichung von Lambert wächst mit dem Reflexionswinkel. Vgl. dagegen Lommel und das Lambertsche Gesetz für Selbstleuchter: Ist die Absorption groß, dann gilt Lambert.

[1]) Wied. Ann. **36**, 500, 1889.
[2]) ZS. f. Phys. **20**, 358, 1923.

Die Versuchsmaterialien Woronkoffs sind: Alexandritpapier, Magnesiumoxyd, Rhodamin, Methylenblau, Methylviolett, Kristallviolett, Ultramarin, Ruß.

Hutchins[1]) hat mit dem Thermoelement Strahlungsstärken diffus reflektierender Substanzen gemessen. Für gebrannten Gips bleiben die Abweichungen vom Lambertschen Emanationsgesetz bis 60° unterhalb 2 Proz., zwischen 60 und 90° ist die Abweichung größer. Für Magnesiumoxyd übersteigt die Differenz zwischen Beobachtung und Theorie nicht 2 Proz. zwischen $\varepsilon = 0°$ und $\varepsilon = 50°$, $i =$ const, oberhalb 50° ist der Unterschied größer. Bei rauhen Flächen beobachtete Hutchins große Abweichungen vom Lambertschen Gesetz. Flächen mit regelmäßig verteilten Rauhigkeiten stellte er her, indem er Papier und Gips mit einem Stichel furchte. Die Werte sind kleiner als die Lambertschen, wie aus den Tabellen und Kurven hervorgeht, in denen der Lambertsche Wert für $i =$ const und $\varepsilon = 10°$ und der beobachtete einander gleichgesetzt sind. Der Unterschied wächst mit ε. Hierin stimmt Hutchins mit Messerschmitt überein, der eine Gipsfläche mit Erhöhungen bis zu 1 cm herstellte und photometrierte, um den Einfluß der Rauhigkeit zu studieren. Im Gegensatz zu beiden stellte Aufsess wiederum keinen merkbaren Einfluß von Rauhigkeiten fest.

Hutchins hat auch die Gesamtreflexion von Kugeln unter dem Einfluß der Phase zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht. Er benutzte eine mit Magnesiumoxyd bestäubte Kugel, eine mit Bleicarbonat überzogene und eine aus Ton. In Fig. 4 stelle ich seine Ergebnisse graphisch dar. Auf der horizontalen Achse sind die Phasenwinkel aufgetragen, auf der vertikalen die reflektierten Lichtmengen. Zum Vergleich mit der Theorie sind auch die Kurven für Lambert und Lommel eingetragen. Die Werte für die gesamte reflektierte Lichtmenge bei verschiedenen Phasen berechnen sich nach Lambert[2]) aus der Formel:

$$q_1 = q_1{}^0 \frac{[\sin\alpha + (\pi - \alpha) . \cos\alpha]}{\pi},$$

worin $q^0{}_1$ die ausgestrahlte Lichtmenge bei der Phase 0° bedeutet und α die Phase. Aus dem Lommelschen Gesetz ergibt sich für die Lichtstärke der verschiedenen Phasen:

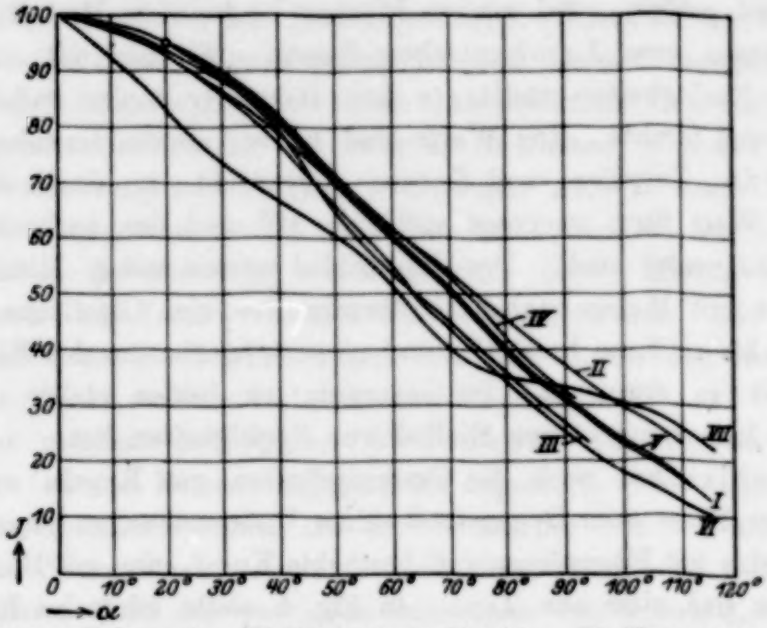
$$q_2 = q_2{}^0 \left(1 - \sin\frac{\alpha}{2} \cdot \operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} . \log\cot\cdot\frac{\alpha}{2}\right),$$

[1]) Sill. Journ. (4) **6**, 373, 1898.

[2]) Müller, Photometrie der Gestirne, S. 60, 1897.

worin q_2^0 die Gesamthelligkeit der Phase 0^0, α wieder die Phase bedeutet und der natürliche Logarithmus von $\cos \frac{\alpha}{2}$ zu nehmen ist.

Der Vergleich der Kurven I und II zeigt, daß für die Gesamtlichtstärke der einzelnen Phasen kein erheblicher Unterschied aus den Gesetzen folgt. Kurve VII (Ton) weicht stark von den theoretischen Kurven ab. Kurve VI ($PbCO_3$) nähert sich bis $\alpha = 40^0$ Lommel, die übrigen Kurven nähern sich der Lambertschen Kurve bis zu großen Phasen; die Abweichung bei diesen erklärt Hutchins durch spiegelnde



I. Lambert. II. Lommel. III. Messerschmitt (Kreide). IV. Messerschmitt (Gips).
V. Hutchins (MgO). VI. Hutchins ($PbCO_3$). VII. Hutchins (Ton).

Fig. 4. Gesamtreflexion einer beleuchteten Kugel nach Messerschmitt und Hutchins.

Reflexion bei diesen Phasenwinkeln. Die Messerschmittschen Kurven sind auch eingezeichnet; die Kurve IV (Gips) stimmt ziemlich gut, wie man sieht, mit Lambert überein.

§ 4. Die Helligkeitsverteilung auf einem Zylinder nach den Beleuchtungsgesetzen. 1. Die Helligkeitsformeln. Welches die Helligkeitsverteilung auf einem Zylinder den Theorien entsprechend sein müßte, ergibt sich aus den Beleuchtungsgesetzen, indem man die Helligkeit der einzelnen gegen Beleuchtungs- und Blickrichtung geneigten Teile berechnet. Hierzu kann man Formeln benutzen, die Müller in seiner „Photometrie der Gestirne" angibt für die Helligkeit eines Kugelelements nach Lambert und Lommel. Sie geben auch sogleich einen Überblick über den Helligkeitsverlauf.

Für Lambert gilt:

$$h_1 = h_1^0 \cdot \cos\psi \cdot \cos(\omega - \alpha),$$

worin ψ die geographische Breite, ω die geographische Länge, α die Phase bedeutet und h_1^0 die Helligkeit an der Stelle $\omega = 0^0$ ist bei der Phase 0^0.

Für Lommel gilt:

$$h_2 = h_2^0 \left[1 + \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \cdot \operatorname{tg}\left(\omega - \frac{\alpha}{2}\right)\right],$$

wo ω und α dieselbe Bedeutung wie vorher haben und h^0_2 die Helligkeit an der Stelle $\omega = 0^0$ bei der Phase 0^0 ist.

Die ω werden gezählt von der Stelle ab, auf die man senkrecht schaut, und zwar positiv zur Lichtquelle hin auf kürzestem Wege und negativ nach der anderen Richtung.

Die dem Grundkreis parallelen Kreise auf dem Zylinder entsprechen dem Äquator, da für sie, unserer in § 6 beschriebenen Anordnung entsprechend, wie für den Äquator die Bedingung erfüllt ist, daß bei der Phase 0^0 $i = 0^0$ ist an der Stelle $\omega = 0^0$.

Die Entfernungen in unserer Anordnung sind solche, daß die von Müller bei seinen Herleitungen vorausgesetzte Bedingung der Parallelität der ein- und austretenden Strahlen als erfüllt angesehen werden kann.

Wegen der Gleichwertigkeit aller zum Grundkreis parallelen Kreise ist die Aufgabe der Helligkeitsverteilung auf einem Zylinder gelöst, wenn man die Helligkeitsverteilung auf einem Kreis kennt.

2. Folgerungen aus den Helligkeitsformeln. Wie aus den obigen Formeln hervorgeht, ist bei der Phase 0^0 nach Lambert die Helligkeit am größten an der Stelle $\omega = 0^0$ und nimmt mit wachsendem ω, also zum Rand hin ab. Für $\omega = \pm 90^0$ ist $h = 0$.

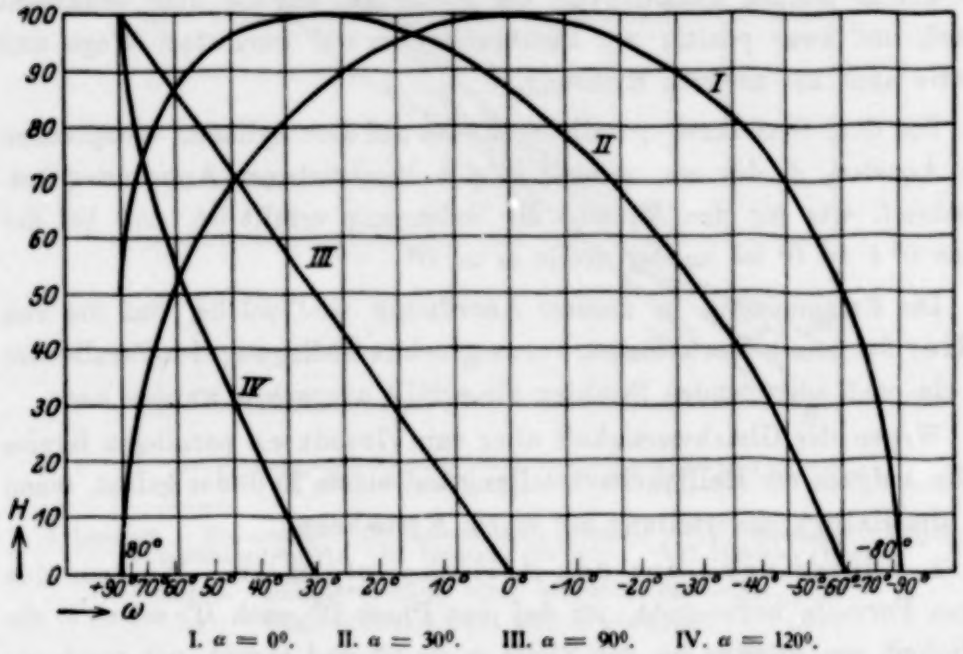
Nach Lommel ist die Helligkeit für $\alpha = 0^0$ auf dem ganzen Zylinder dieselbe.

Für α zwischen 0 und 90^0 erreicht die Helligkeit nach Lambert ihr Maximum an der Stelle $\omega = \alpha$. Für $\omega = 90^0$, also am positiven Rand, ist h ungleich 0; am negativen Rand ist $\omega = -(90^0 - \alpha)$, daher die Helligkeit gleich 0. Bei Lommel dagegen liegt das Maximum für Phasen kleiner als 90^0 stets am positiven Rand. Die Helligkeit nimmt vom positiven Rand zum negativen hin ab. Bei $\omega = \frac{\alpha}{2}$ liegt ein Wendepunkt.

Die zweite Theorie Lommels liefert sowohl für $\frac{\alpha}{2}$ zwischen 0 und 90° als für $\alpha = 0^0$ einen wesentlich anderen Verlauf, wie in § 7 bei Besprechung der Messungsergebnisse gezeigt werden wird.

Für α größer und gleich 90° liegt nach Lambert und Lommel das Maximum der Helligkeit am positiven Rand, die Helligkeit nimmt zum negativen Rand hin ab bis zu 0.

Das Lommelsche Maximum hat bei allen Phasen größer als 0° den doppelten Wert der Helligkeit bei $\alpha = 0^0$, das Lambertsche dagegen bei Phasen kleiner und gleich 90° denselben Betrag wie das Maximum bei $\alpha = 0^0$, bei Phasen größer als 90° ist es kleiner als dieser Wert, weil die Stelle senkrechter Beleuchtung nicht mehr gesehen wird.



I. $\alpha = 0^0$. II. $\alpha = 30^0$. III. $\alpha = 90^0$. IV. $\alpha = 120^0$.

Fig. 5. Helligkeitsverteilung auf einem beleuchteten Zylinder bei verschiedenen Phasen nach Lambert.

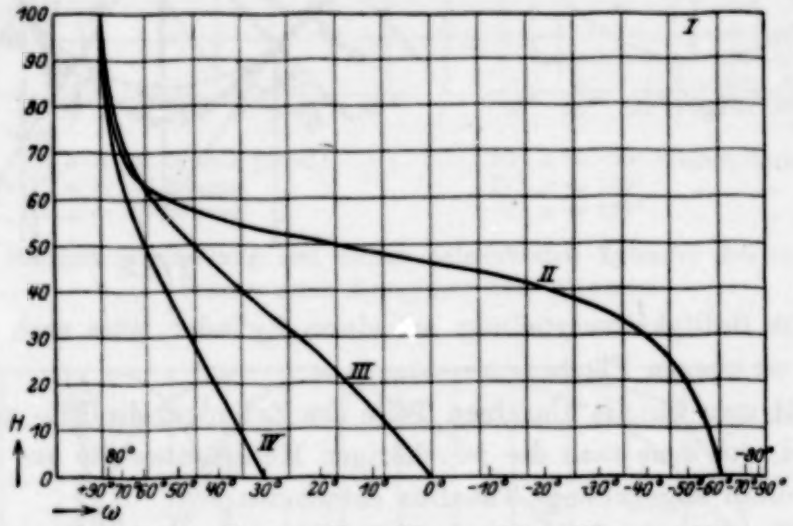
3. Graphische Darstellung der theoretischen Helligkeitswerte. Zur Veranschaulichung der theoretischen Helligkeitsverteilung gebe ich in Fig. 5 und 6 einige Helligkeitskurven wieder, eine für $\alpha = 0^0$, eine für $0 < \alpha < 90^0$, eine für $\alpha = 90^0$ und eine für $\alpha > 90^0$. Die Flächenhellen h sind als Funktion des Ortes im Bild aufgetragen. Diese Kurven lassen sich aus den Kurven, welche die Flächenhelle h als Funktion des Winkels ω zwischen $+ 90^0$ und $(90^0 - \alpha)$ für $\alpha \leqq 90^0$ und ω zwischen $+ 90^0$ und $(\alpha - 90^0)$ für $\alpha > 90^0$ darstellen, ableiten.

Man sieht die Projektion des Zylinderkreises auf eine zur Visierrichtung senkrechte Ebene. Bezeichnet ω den Winkel des Kreises vom

Radius r und x den Abstand vom positiven Rand, so lautet die zwischen ihnen bestehende Beziehung:

$$x = r.(1 - \sin\omega), \quad \text{für } \omega \text{ zwischen } 0 \text{ und } + 90^0,$$
$$x = r.(1 + \sin\omega), \quad \text{für } \omega \text{ zwischen } 0 \text{ und } - 90^0.$$

Den Radius r, der in diesen Gleichungen auftritt und direkt nicht auszumessen ist, findet man aus der Bildhöhe des Zylinders und den Abmessungen des Zylinders selbst. Die Helligkeitskurven erfahren bei der Darstellung der Helligkeitswerte als Funktion des Ortes im Bild eine Verzerrung; z. B. der Helligkeitsverlauf nach Lamberts Gesetz stellt sich in der Bildprojektion für 90^0 Phase folgendermaßen dar: Die Flächenhelle jedes Flächenelements ist unabhängig vom Emissionswinkel, da-



I. $\alpha = 0^0$. II. $\alpha = 30^0$. III. $\alpha = 90^0$. IV. $\alpha = 120^0$.

Fig. 6. Helligkeitsverteilung auf einem beleuchteten Zylinder bei verschiedenen Phasen nach Lommel.

gegen dem Kosinus des Inzidenzwinkels proportional; letzterer ist offenbar $90^0 - \omega$, also $h = h_0 . \sin\omega$.

Nach oben ist aber $\sin\omega = \frac{r - x}{r}$, mithin $h = h_0 - h_0 . \frac{x}{r}$.

Die Helligkeit nimmt also im Bild vom positiven Rand her mit steigendem x linear ab.

Die Kosinuskurve, welche bei Phase 0 die Helligkeit der Kugel als $f(\omega)$ darstellt, erscheint in der Projektionsebene verzerrt zu der Kurve $h = h_0 \sqrt{1 - \frac{(r - x)^2}{r^2}}$, die h als $f(x)$ wiedergibt.

Die Kurven sind überall so gezeichnet, daß der Maximalwert der Flächenhelligkeit gleich 100 gesetzt ist.

§ 5. Die Helligkeitsverteilung auf einem Zylinder nach den an ebenen Flächen vorliegenden Experimentalergebnissen. Nach der Klarstellung der von den Theorien verlangten Helligkeitsverteilung auf einem Zylinder liegt im Hinblick auf die § 3 zitierten experimentellen Arbeiten zu den Beleuchtungsgesetzen die Frage nahe,

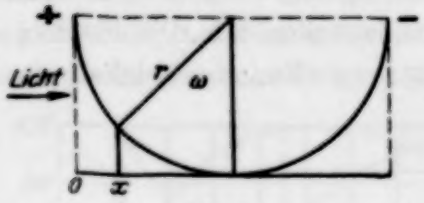


Fig. 7.

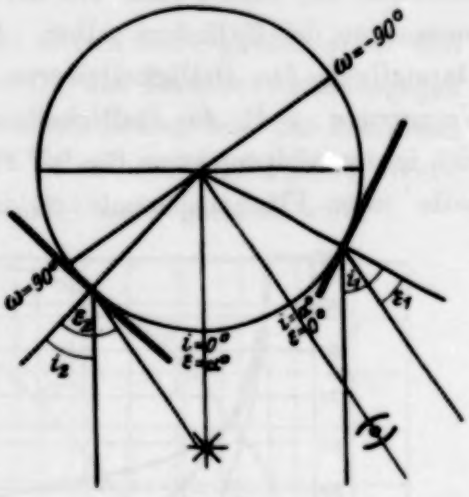


Fig. 8.

welches die Helligkeitsverteilung auf einem Zylinder wäre nach den Ergebnissen an ebenen Flächen.

Kennt man für die einzelnen Teile des Zylinders die Ein- und Ausfallswinkel, so kann man die zugehörigen Helligkeitswerte aus den von den Verfassern angegebenen Tabellen entnehmen.

Die Ein- und Ausfallswinkel (s. Fig. 8) sind gegeben durch

$$i_1 = \alpha - \omega, \quad \text{für } \omega \text{ zwischen } \alpha \text{ und } (90^0 - \alpha)$$

$$\varepsilon_1 = \omega$$

(ω positiv links von $\omega = 0$, ω negativ rechts von $\omega = 0$)

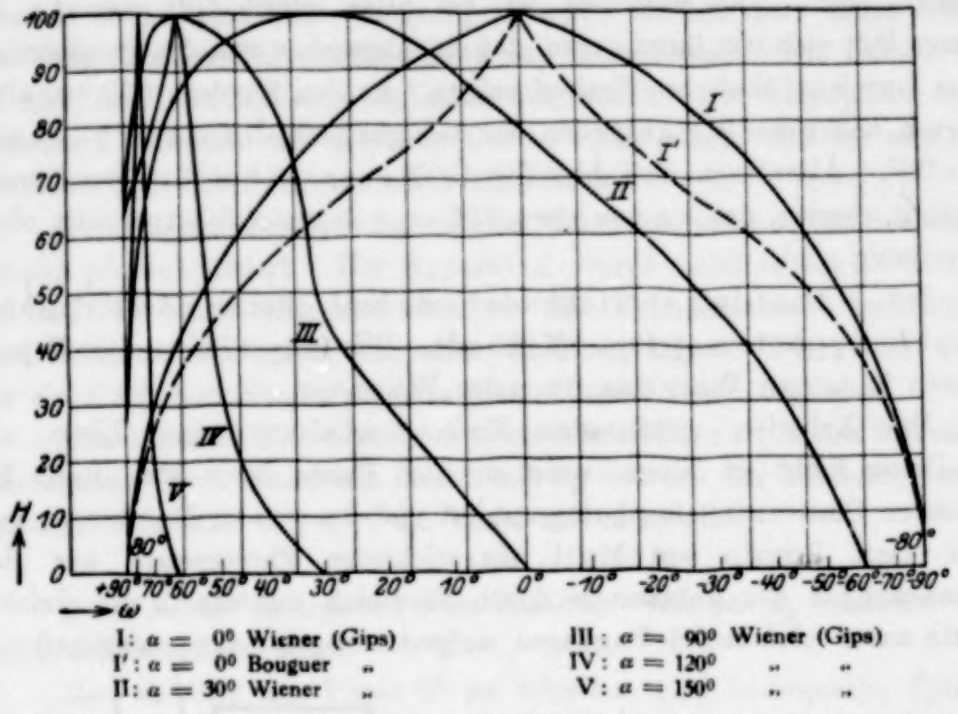
$$i_2 = \omega - \alpha, \quad \text{für } \omega \text{ zwischen } + 90^0 \text{ und } \alpha.$$

$$\varepsilon_2 = \omega$$

Das Azimut ist für $0 < \omega < \alpha$ gleich 180^0, für alle übrigen Werte von ω ist es gleich 0^0.

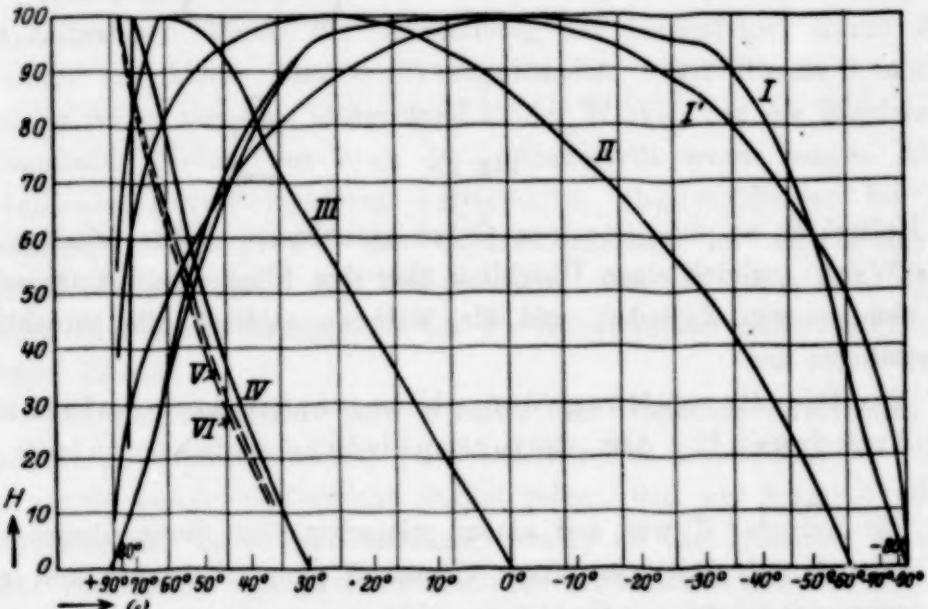
Der Übergang von den Winkeln ω zu dem Bildort geschieht wie in § 4 unter Benutzung der in diesem Paragraphen gegebenen Beziehungen zwischen diesen. Die Helligkeiten werden als Funktion des Ortes aufgetragen.

Unter den von den Verfassern betrachteten Flächen habe ich diejenigen zum Vergleich herangezogen, die den von uns benutzten am nächsten kommen. In Fig. 9 und 10 gebe ich einige Kurven wieder, die unter Benutzung der Experimentalergebnisse an ebenen Flächen ge-



I: $\alpha = 0^0$ Wiener (Gips)
I': $\alpha = 0^0$ Bouguer „
II: $\alpha = 30^0$ Wiener „
III: $\alpha = 90^0$ Wiener (Gips)
IV: $\alpha = 120^0$ „ „
V: $\alpha = 150^0$ „ „

Fig. 9. Helligkeitsverteilung auf einem beleuchteten Zylinder bei verschiedenen Phasen nach Bouguer und Wiener.



I: $\alpha = 0^0$ Messerschmitt (Gips)
I': $\alpha = 0^0$ Thaler (Magnesiumoxyd)
II: $\alpha = 30^0$ Messerschmitt (Biskuit)
III: $\alpha = 90^0$ „ „
IV: $\alpha = 120^0$ Messerschmitt (Biskuit)
V: $\alpha = 120^0$ Wright (Gips)
VI: $\alpha = 120^0$ „ (Magnesiumcarbonat)

Fig. 10. Helligkeitsverteilung auf einem beleuchteten Zylinder bei verschiedenen Phasen nach Messerschmitt, Wright und Thaler.

wonnen sind. Das Maximum ist bei allen gleich 100 gesetzt. Im ganzen läßt sich von ihnen sagen, daß sie, abgesehen von den Randpartien, einen Lambertähnlichen Verlauf zeigen. An den Rändern fällt bei allen Kurven, außer den Wrightschen, der Helligkeitsabfall auf auch bei Phasen $\alpha > 90^0$. Allerdings muß hier für die Messerschmittschen Kurven erwähnt werden, daß sie von etwa 70^0 an, wie aus § 3 hervorgeht, nicht zuverlässig sind.

§ 6. Die in vorliegender Arbeit verwendete photographisch-photometrische Methode. Wir gingen bei unseren Experimenten in kurzen Worten in folgender Weise vor:

Der Zylinder wurde ohne Zwischenschaltung einer Linse mit parallelem Licht in einem sonst dunklen Raum beleuchtet, unter bestimmten Phasenwinkeln photographiert und dann unter Benutzung eines nach dem Prinzip von Moll eingerichteten Photometers aus den Schwärzungen der Aufnahmen durch Vergleich mit einem auf gleicher Platte unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Schwärzungskeil auf

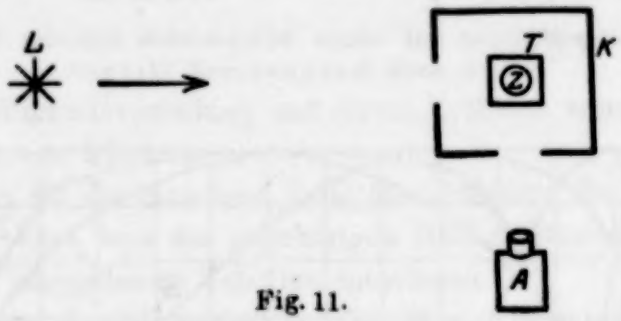


Fig. 11.

die Helligkeit an den einzelnen Orten geschlossen. Wir erhalten auf diese Weise sogleich einen Überblick über den Flächenhelligkeitsverlauf auf dem ganzen Zylinder, und die Methode schließt alle subjektiven Täuschungen aus.

1. Die Herstellung der photographischen Aufnahmen. Die Anordnung für die photographischen Aufnahmen war wie folgt:

Der Zylinder Z war auf einem mit schwarzem Samt überzogenen Tischchen T aufgestellt in einem Kasten K, der, abgesehen von zwei Öffnungen, mit schwarzem Samt ausgeschlagen war, um zu vermeiden, daß der Zylinder Licht außer direkt von der Lichtquelle L empfing. Er wurde von einer Halbwattlampe L (110 Volt) in einer solchen Entfernung beleuchtet, daß man die Strahlen als parallel ansehen kann (etwa 2 m). Dieser Weg wurde der Erzeugung eines parallelen Strahlen-

bündels durch eine Linse vorgezogen wegen der bei einer Linse schwer zu vermeidenden Ungleichmäßigkeit der Beleuchtung. Die Lampe war in gleicher Höhe mit dem Zylinder aufgestellt. Die Absorption durch den Samt innerhalb des Kastens war so vollkommen, daß der nicht beleuchtete Teil des Zylinders nicht sichtbar war.

Der beleuchtete Zylinder wurde bei verschiedenen Beleuchtungsphasen photographiert. Der Apparat A wurde meist in der Entfernung 65 bis 70 cm aufgestellt, und zwar so, daß Zylinderachse, Objektivmitte und Mitte der Mattscheibe in einer Richtung lagen. Die Phase wurde an einer auf dem Kasten angebrachten Winkelteilung abgelesen.

Man kann die Phase auch aus dem Abstand der seitlichen Bildränder berechnen. Bezeichnen wir diesen mit x_0, den aus der Bildhöhe berechneten Durchmesser mit $2\,r$, die Phase mit α, so gilt

$$x_0 : 2\,r = (180^0 - \alpha) : 180^0.$$

Beide Methoden ergaben etwa dasselbe. Wie das x_0 bestimmt wird, wird weiter unten gesagt.

Um ein Bild der Phase 0^0 zu erhalten, also Lichtquelle, Zylinder und photographischer Apparat in einer Richtung, wurde die Lichtquelle L so dicht wie möglich über dem photographischen Apparat angebracht.

Das benutzte Objektiv war ein Zeiss-Tessar $(1 : 3{,}5\,f = 21)$. Bei den Aufnahmen wurde zur Vermeidung der Linsenfehler durch Randstrahlen auf kleine Blende (6) abgeblendet. Bei Blende 6 und Entfernung 68 cm von dem Gegenstand ist der Winkel, den die Randstrahlen miteinander bilden, nur etwa 40′. Eingestellt wurde wegen der bei Zeissschen Porträtobjektiven auftretenden Blendendifferenz bei einer mittleren Blende (16). Die Blendendifferenz ist eine Folge der sphärischen Aberration und besteht darin, daß bei voller Öffnung oder großer Blende der Brennpunkt für die Randstrahlen näher liegt als bei kleiner Blende.

Die Belichtungszeit war je nach dem Material verschieden. Es wurde immer kurz belichtet, um konstrastreiche Aufnahmen zu erhalten. Es wurde besonders Gewicht darauf gelegt, daß der Apparat während der Aufnahme keine Erschütterung erfuhr, da die geringste Unschärfe nicht vorhandene Helligkeitsunterschiede vortäuschen könnte.

Als Platten wurden die Hauff-Extra-Rapid gewählt, weil sie ein feineres Korn als die empfindlicheren Ultra-Rapid haben und daher feinere Konstraste geben.

Zum Entwicklen benutze ich Rodinal, da es nach den Erfahrungen im hiesigen Institut am gleichmäßigsten entwickelt. Die Konzentration

1:15 wurde der normalen 1:10 vorgezogen, weil bei größerer Verdünnung eine größere Schwärzungsabstufung zu erwarten ist. Entwickelt wurde stets vier Minuten lang, und während des Entwickelns die Schale kräftig geschaukelt, um die Entwicklerwirkung am Rand der Aufnahme, von der Seemann[1]) spricht, auf ein Minimum zu reduzieren. Von dieser Wirkung ist bei unsern Aufnahmen nichts zu verspüren gewesen.

2. **Messung der Schwärzung der photographischen Aufnahmen.** Der nächste Schritt der Untersuchung war, wie eingangs kurz angedeutet, die Messung der Schwärzung der Aufnahmen.

a) Die zur Schwärzungsmessung benutzte Apparatur. Von der Glühspirale einer auf Geradlinigkeit derselben besonders ausgesuchten

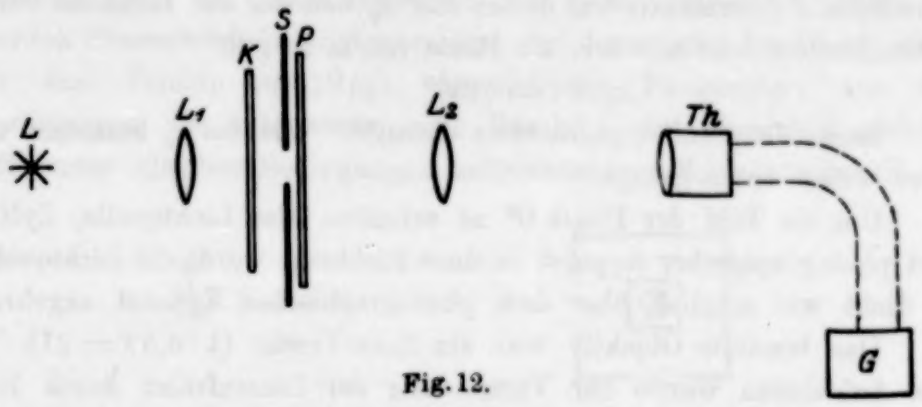


Fig. 12.

Automobillampe L (90 kerzig) wurde durch eine Linse L_1 von der Brennweite 8 cm ein Bild entworfen auf einen Spalt S mit keilförmigen Backen, vor dem die zu untersuchende Platte P hin und her bewegt werden konnte, senkrecht zum Lichtweg. Die Entfernung zwischen Spalt und Platte war so gering, als es möglich war, die Platte ohne Reibung am Spaltblech zu verschieben.

Die Platte war befestigt in einem Ständer, der auf einer Teilmaschine montiert war und konnte daher sehr genau in gleichmäßigen Abständen, meistens 0,2 mm, verschoben werden. Da es sich bei der Helligkeitsuntersuchung auf einem Zylinder um die Helligkeitsverteilung auf einem zum Grundkreis parallelen Kreis handelt, muß man die Platte so einstellen, daß die Höhe des Zylinders parallel dem Spalt ist.

Von dem Bild auf der Platte wurde durch eine Linse L_2, deren Brennweite 10 cm betrug, ein Bild entworfen auf den Lötstellen einer hochempfindlichen Thermosäule. Diese war so abgeschirmt, daß nur diese und keine fremde Strahlung Zutritt hatte. Die Empfindlichkeit der be-

[1]) ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 333, 1914.

nutzten Thermosäule ist 2,7 Mikrovolt auf 10 qmm Einstrahlungsfläche bei Bestrahlung mit einer Hefnerlampe im Abstand von 1 m. Die Spaltbreite betrug 0,13 mm, so daß also jedesmal nur durch einen sehr schmalen Bereich Strahlen durchgelassen wurden.

Diese Strahlungen rufen einen Thermostrom hervor, dessen Intensität von einem Hartmann-Braunschen Galvanometer G angezeigt wurde. Die Ablesung geschah subjektiv mit Fernrohr und Skale.

Zwischen den Einzelbeobachtungen wurde oft die Nullage des Galvanometers kontrolliert, indem durch eine Klappe K die Strahlung unterbrochen wurde.

Das Ganze war auf der großen Marmorplatte einer früheren Gitteraufstellung montiert, die auf einem Grundpfeiler ruhte, um jede Erschütterung fernzuhalten. Die Spannung der mit größeren Akkumulatoren gespeisten Lampe (12 Volt) muß natürlich sehr konstant sein, da eine geringe Schwankung in der Spannung der Lampe großen Einfluß auf den Thermostrom hat.

Die Lampe muß vor jeder Messung erst eine Zeit lang brennen, weil sie erst dann konstant strahlt.

b) Die Durchmessung der Aufnahmen. Das geschah in folgender Weise:

Es wurde die Platte zwischen jeder Ablesung um 0,2 mm verschoben und auf diese Weise das Bild des aufgenommenen Zylinders von einem Rand zum andern in Stufen von 0,2 mm vor dem Spalt der Photometeranordnung vorbeibewegt.

Der Thermostrom, als Funktion des Ortes graphisch dargestellt, liefert die Kurve, die ich als „Galvanometerkurve“ bezeichnen will.

Auf beiden Seiten außerhalb des eigentlichen Bildes befindet sich die Platte mit ihrem unbelichteten Teil, dem Schleier, vor dem Spalt. Ergibt der Schleier einen Thermostrom U_0, eine Stelle des Bildes dagegen U, so ist $U_0 : U$ ein Maß für die Plattenschwärzung der Bildstelle. Dieser Quotient oder besser sein Briggscher Logarithmus wird als Funktion des Ortes aufgetragen und ergibt so die „Schwärzungskurve“ des betreffenden Bildes.

3. Zusammenhang zwischen Schwärzung und Belichtung. Von allen Fehlerquellen und allen Überlegungen bezüglich der Abhängigkeit der Schwärzung von der Intensität der Belichtung bei den photographischen Aufnahmen befreit man sich am besten durch jedesmalige Aufnahme eines geeichten Hartmannschen Graukeiles auf die Platte mit der gleichen Belichtungszeit wie die Zylinderaufnahme. Die gleich-

farbige Lichtquelle wurde dazu benutzt und die Intensität und der Abstand der Lichtquelle so gewählt, daß die in der Aufnahme vorkommenden Schwärzungen im Keilbild enthalten waren.

In den Fig. 13, 14, 15 gebe ich drei Aufnahmen, $\alpha = 0^0$, $\alpha = 30^0$ und $\alpha = 90^0$ wieder und eine Keilaufnahme.

Das Keilbild wurde stets unmittelbar hinter der Aufnahme des Zylinders durchgemessen, so daß für beide die Versuchsbedingungen möglichst die gleichen waren.

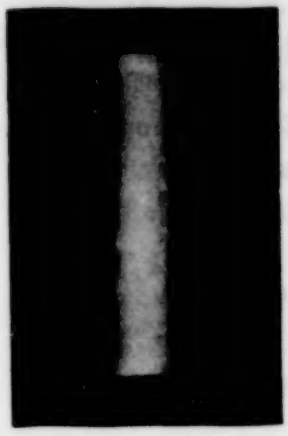


Fig. 13. $\alpha = 0^0$ MgO.

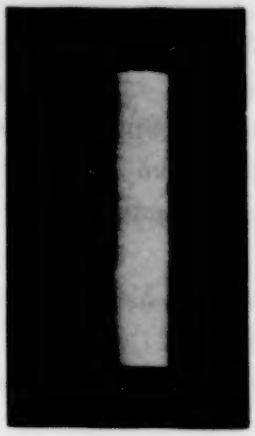


Fig. 14. $\alpha = 30^0$ MgO.

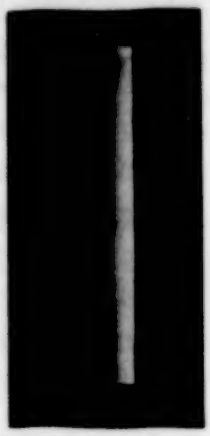


Fig. 15. $\alpha = 90^0$ MgO.

Aus dem Galvanometerausschlag U für jedes Keilfeld und dem Ausschlag für den unbelichteten Teil der Platte, U_0, berechnet sich für jedes Feld der Wert von $\log \frac{U_0}{U}$, die Schwärzung.

Die Intensitäten J, die die Schwärzungen der einzelnen Keilfelder hervorgerufen haben, sind aus dem Hartmannschen Keil in Prozenten bekannt.

Die Schwärzungen der Felder, $\log \frac{U_0}{U}$, werden graphisch dargestellt als Funktion des Logarithmus dieser prozentischen Intensitäten. Diese Kurven seien „Keilkurven" genannt. Ich gebe einige solche wieder in Fig. 16.

Man sieht, sie liegen übereinander und haben durchweg gleiche Gestalt. Die Genauigkeit der Keilkurven läßt sich auf folgende Weise kontrollieren:

Jede Keilkurve entspricht einer bestimmten Intensität der Beleuchtung des Hartmannschen Keils bei der Kopie auf die photographische Platte. J_1 und J_2 seien diese zu zwei Keilkurven gehörigen Intensitäten. Für je zwei Punkte gleicher Schwärzung zweier Keilkurven gilt bei gleicher Belichtungszeit und möglichst gleichen Entwicklungsbedingungen p Proz. $J_1 = q$ Proz. J_2, worin p und q den Bruchteil der Intensität angeben, die eingewirkt hat auf die Platte an der betreffenden Stelle; denn

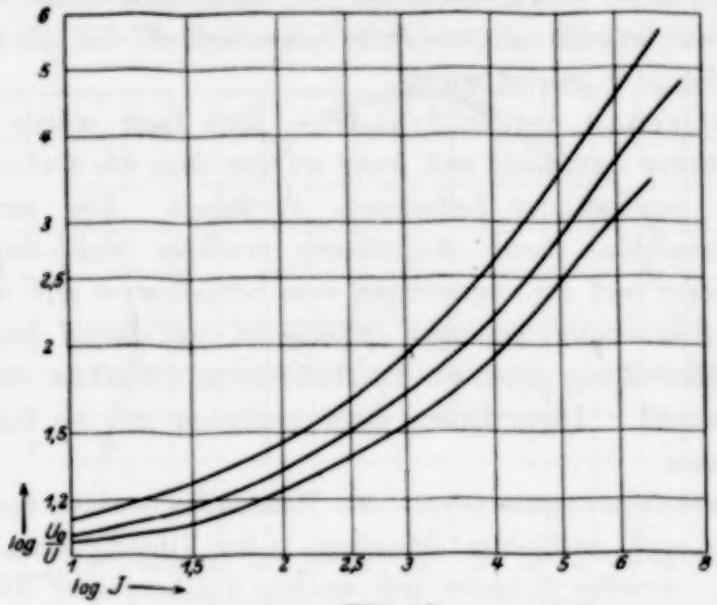


Fig. 16.

bei gleicher Belichtungszeit und Entwicklung ist die gleiche Schwärzung durch den gleichen Betrag der Intensität hervorgerufen, vorausgesetzt, daß die Platte ohne merklichen Einfluß ist.

Aus p Proz. $J_1 = q$ Proz. J_2 folgt $\frac{p}{q} = \frac{J_2}{J_1}$. Da J_1 zu J_2 in gegebenem Verhältnis steht, hat $\frac{p}{q}$ für alle Punkte gleicher Schwärzung zweier Keilkurven denselben Wert. Wenn $\frac{p}{q} = \text{const}$ ist, dann ist auch $\log p - \log q = \text{const}$, was für die graphische Darstellung bedeutet, daß die horizontalen Abstände zweier Keilkurven gleich sein sollen. Unsere Keilkurven bestätigen das leidlich, woraus hervorgeht, daß der Einfluß der Platte nicht so groß ist, wie man vielleicht erwartet.

Die Keilkurven ermöglichen uns nun den Intensitätsverlauf auf unseren Zylinderaufnahmen anzugeben und darzustellen. Wir suchen die in den Aufnahmen enthaltenen $\log \frac{U_0}{U}$ in der zugehörigen Keilaufnahme auf. Die zugehörigen Intensitäten in diesen Keilkurven stellen die Lichtintensitäten dar, die die Schwärzung in den Aufnahmen bewirkt haben, da, so wie wir vorgegangen sind, die Schwärzung nur mehr Funktion der Lichtintensität ist.

Tragen wir die auf diese Weise erhaltenen Werte von I in Abhängigkeit des Ortes auf der Platte auf, so gibt uns diese Kurve den Helligkeitsverlauf auf dem Zylinder bei der bestimmten Phase.

Die Kurven wurden alsdann stets so gezeichnet, daß die maximale Helligkeit gleich 100 gesetzt wurde.

Die Festlegung der Bildränder. Ihre Lage wurde aus der Galvanometerkurve bestimmt, und zwar wurden dazu die Galvanometerkurven stark geschwärzter Aufnahmen verwandt. Die zur Photometrierung benutzten flauen Aufnahmen erwiesen sich wegen der schwachen Ränder und der zugehörigen vom Schleierwert nur wenig abweichenden Galvanometerablesungen ungeeignet, und darum wurde stets bei derselben Einstellung neben der kurzbelichteten Aufnahme eine länger exponierte gemacht. Diese ließen dann genügend gut die Intensitätsabstürze erkennen.

§ 7. Messungsergebnisse. Als Materialien wurden benutzt ein mit Magnesiumoxyd bestäubter Messingzylinder (Höhe 80 mm, Durchmesser 26 mm), derselbe Zylinder mit weißem Zeichenpapier überzogen, (Höhe 79,5 mm, Durchmesser 26,4 mm, Faser in Richtung der Achse) und ein matter Aluminiumzylinder (Höhe 79,9 mm, Durchmesser 25 mm).

Die Bestäubung mit Magnesiumoxyd geschah, indem unter dem Zylinder Magnesiumspäne verbrannt wurden, bis der Zylinder von einer gleichmäßigen dickeren Schicht bedeckt war. Das Zeichenpapier war feinfaserig und glanzlos. Der Al-Zylinder wurde zunächst poliert und dann mit 10 proz. Natronlauge und gesättigter Kochsalzlösung silbermatt geätzt. NaCl ätzt weißer als KOH.

Um möglichst weitgehende Variation in den Wertepaaren des Ein- und zugehörigen Ausfallswinkels zu erzielen, wählten wir einen großen Bereich der Beleuchtungsphase und machten bei jedem Material eine Aufnahme der Phase 0^0, einer Phase zwischen 0 und 90^0, einer gleich 90^0 und einer, welche erheblich größer als 90^0 ist. Bei Zeichenpapier wurden nur Aufnahmen α gleich 90^0 und α größer als 90^0 gemacht, weil

ihre Helligkeitskurven nichts Besonderes gegenüber den Magnesiumoxydkurven zeigten.

In den Fig. 17 bis 26 ist die Helligkeitsverteilung auf den benutzten Zylindern bei den verschiedenen Phasen graphisch dargestellt. Die größte Helligkeit ist bei allen Phasen gleich 100 gesetzt.

Dem Vergleich mit dem nach den Theorien und den experimentellen Ergebnissen an ebenen Flächen zu erwartenden Helligkeitsverlauf dienen die in gleichem Maßstab gezeichneten Fig. 5, 6, 9 und 10.

Magnesiumoxyd.

$\alpha = 0^0$. Die Helligkeit hat einen das Lambertsche Gesetz fast befolgenden Verlauf (s. Fig. 17), wenn die Kurve auch etwas spitzer verläuft, d. h. die Werte zu beiden Seiten des Maximums etwas unter

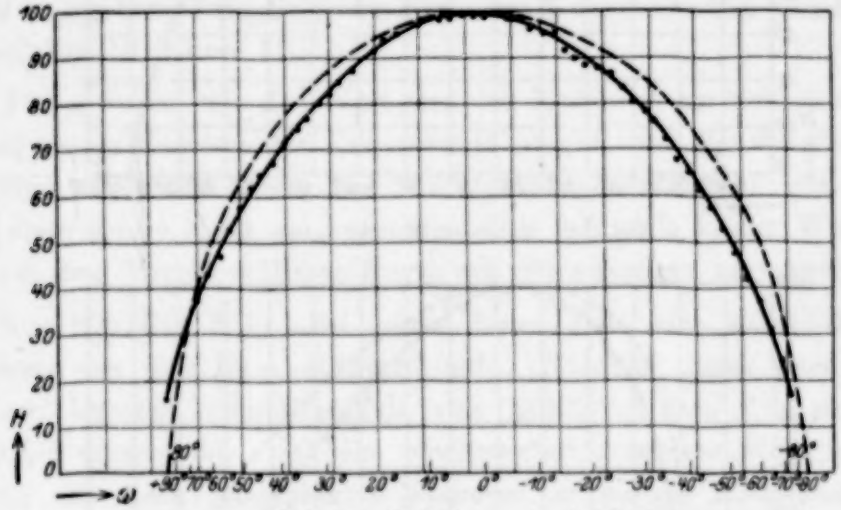


Fig. 17. $\alpha = 0^0$ MgO.

den Lambertschen Werten liegen. Dies könnte durch das Vorhandensein einer geringen Spiegelung veranlaßt sein, was allerdings kaum anzunehmen ist, da die Kurven bei anderen Phasenbeleuchtungen bei Magnesiumoxyd keine Andeutung einer solchen zeigen. Unsere Werte schließen sich fast ganz den aus Wienerschen Tabellen zusammengestellten an (Kurve I‴, Fig. 9). Die aus Thalerschen Beobachtungen (s. Fig. 10, Kurve I) entnommenen Werte wiederum stimmen völlig in die Lambertsche Kurve hinein.

Das Lommelsche Gesetz ergibt einen anderen Verlauf der Helligkeit in Form der geraden Linie (s. Fig. 6). Die Helligkeit soll nach Lommel auf der ganzen Fläche gleich sein. Nach der zweiten Lommelschen Theorie jedoch, die noch die Beeinflussung der Volumelemente

untereinander berücksichtigt, nimmt die Helligkeit zu den Rändern hin ab, wodurch sich die Helligkeitskurve schon den experimentellen Ergebnissen nähert (s. Fig. 18, I).

$\alpha = 30^0$ (Fig. 19). Die Kurve hat, wie die Lambertsche Theorie es verlangt, ein Maximum bei 30^0 und fällt zu den Rändern hin ab.

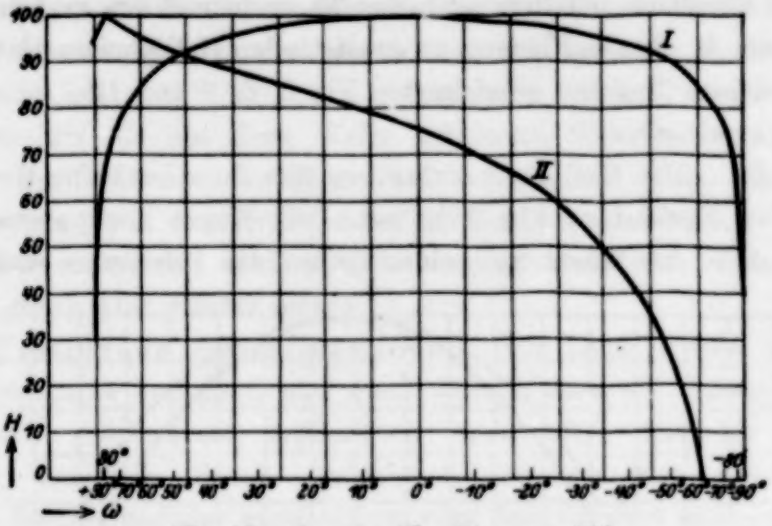
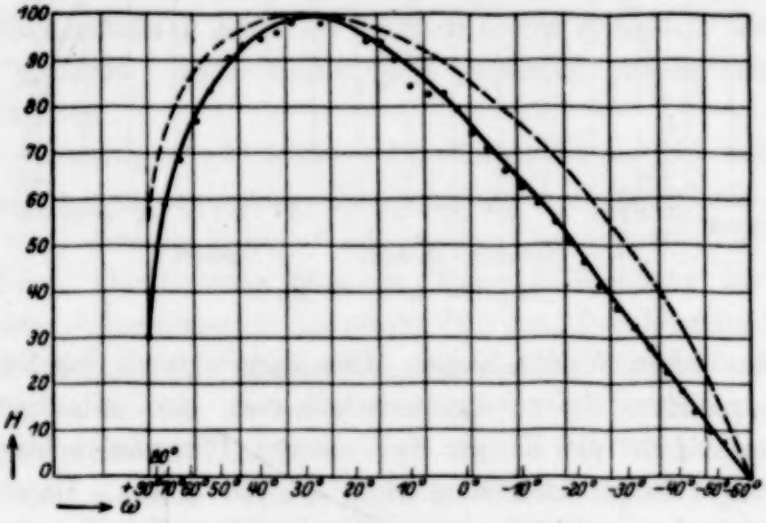


Fig. 18. I. $\alpha = 0^0$. II. $\alpha = 30^0$.



—— Aufnahme 28. Juni. — — Lambert.

Fig. 19. $\alpha = 30^0$ MgO.

Zum negativen Rand hin strebt sie dem Wert 0 zu, so daß die Helligkeit an ihm kontinuierlich in den Wert 0 der Umgebung übergeht, während der positive Rand einen endlichen Helligkeitsgrad aufweist, so daß dort also ein Sprung der Helligkeit auf den Wert 0 der Umgebung erfolgt. Die experimentelle Kurve bleibt auch hier überall unter der Lambertschen, die punktiert so eingezeichnet ist, daß der Maximalwert gleich

100 gesetzt ist. Die aus Messerschmittschen Messungen an Biskuit gezeichnete Kurve II, Fig. 10, schließt sich im Gegensatz hierzu fast völlig an die Lambertsche Kurve an.

Einen ganz anderen Verlauf als nach Lambert ergibt die Kurve für $\alpha = 30^0$ nach Lommel. Nach dessen Theorie sollte die Kurve bei $\omega = 15^0$ einen Wendepunkt haben, von dem aus die Helligkeit nach dem positiven Rand hin erst allmählich, zuletzt steil auf den doppelten Betrag des Wertes bei 15^0 ansteigen sollte. Zum negativen Rand hin soll die Helligkeit auch erst flach, zuletzt steil auf den Wert 0 herabsinken Diese Helligkeitsverteilung schreibt die erste einfache Lommelsche Theorie vor.

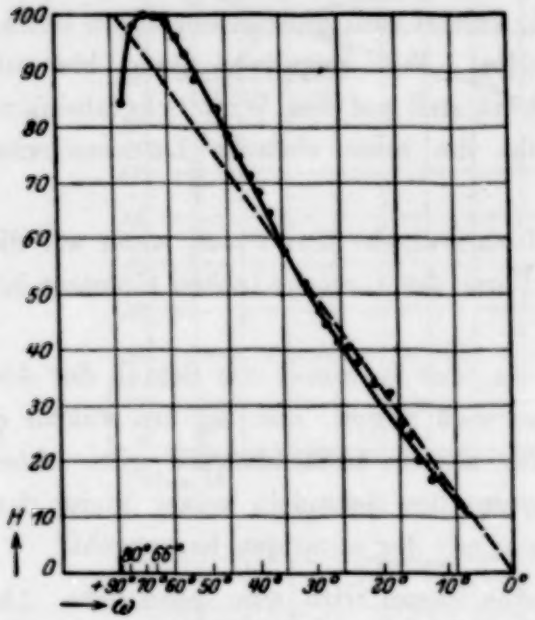
Wesentlich anders sieht die Lommelsche Kurve aus, wenn wir die in § 2 angegebene kompliziertere Form des Lommelschen Gesetzes benutzen (Fig. 18, Kurve II).

Für μ setzen wir den Wert ein, den Lommel am Schluß der Ableitung seines Gesetzes für Kremserweiß angibt, und für den Faktor φ den Wert 1,77, der streng nur für absolut weiße Körper gilt. Aber auch diese Kurve stellt den experimentellen Befund in keiner Weise dar, wie aus dem Vergleich dieser Kurve mit der unserigen hervorgeht.

$\alpha = 90^0$ (Fig. 20). Bei dieser Phase tritt eine erhebliche Abweichung von dem Lambertgesetz auf. Während dieses einen gleichmäßigen linearen Intensitätsabfall vom positiven nach dem negativen Rand hin vorschreibt, zeigt die experimentell gefundene Helligkeitsverteilung ein stark ausgeprägtes Maximum in einiger Entfernung vom positiven Rand. Die Stelle dieses Maximums ist für die einzelnen untersuchten Körper eine verschiedene und liegt bei Magnesiumoxyd bei 60^0, also bei einem ganz anderen Winkel, als bei einer vorhandenen regelmäßigen Spiegelung zu erwarten wäre. Dieser Winkel wäre ja 45^0. Das Maximum liegt also an einer Stelle, auf die das Licht steiler einfällt und von der aus es flacher ausfällt ($i = 21^0$, $\varepsilon = 60^0$).

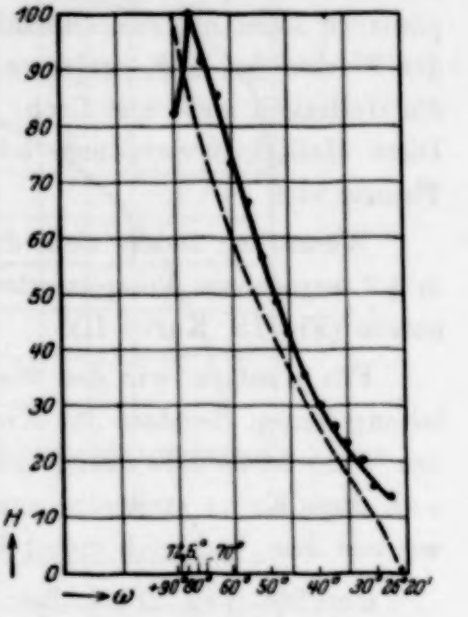
Vom Maximum aus fällt die Helligkeit steil zum positiven Rand ab. Nach dem negativen Rand hin nähert sie sich der Lambertschen Geraden. Daß der Helligkeitsabfall etwa vorgetäuscht wird dadurch, daß der Spalt auf dem Rand gestanden hat, ist bei der Entfernung des Maximums vom Rand ausgeschlossen und durch vergleichende Messungen auch festgestellt worden. Die Entfernung des Maximums vom positiven Rand ist hier 5- bis 6mal so groß wie die Weite des vor der Platte befindlichen Spalts der Meßanordnung.

Der Grund des Helligkeitsabfalls bei Phasen von 90° an ist vermutlich derselbe, der für die größere Helligkeit am positiven Rand bei Phasen unter 90° verantwortlich zu machen ist, wahrscheinlich die Rauhigkeit und Unebenheit des Materials. Die Einfallswinkel sind hier klein und die Ausfallswinkel groß. Das Licht dringt in die Rauhigkeiten ein, und diese liegen dann für streifende Sehstrahlen fast im Dunkel.



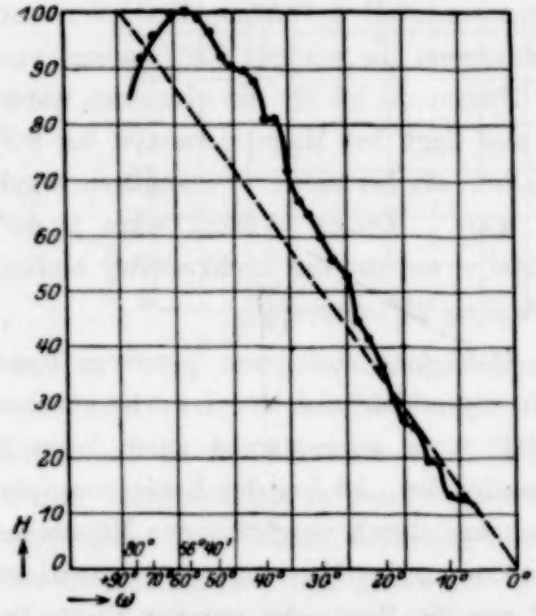
—— Aufnahme 2. Juli. – – Lambert.

Fig. 20. $\alpha = 90^0$ MgO.



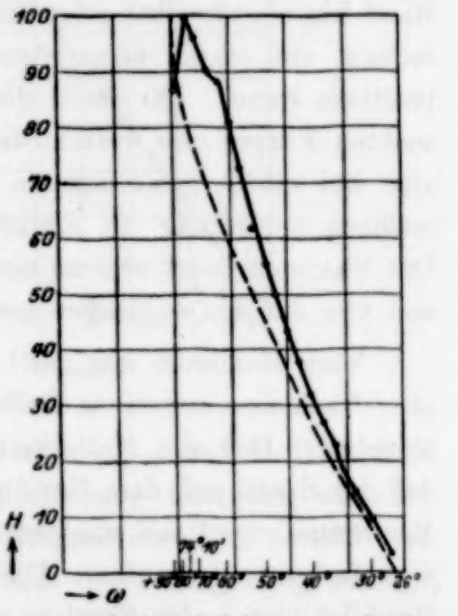
—— Aufnahme 3. Juli. – – Lambert.

Fig. 21. $\alpha = 116^0\,20'$ MgO.



—— Aufnahme 9. Juli. – – Lambert.

Fig. 22. $\alpha = 90^0$ Papier.



—— Aufnahme 8. Juli. – – Lambert.

Fig. 23. $\alpha = 116^0$ Papier.

Bei den nach Messerschmitt und Wiener gezeichneten Kurven fällt auch die Helligkeit in der Nähe des Randes bei $\alpha = 90^0$ auf (s. Fig. 9 und 10). Wenn auch die Messerschmittschen Kurven, wie aus § 5 hervorgeht, in diesem Bereich nicht ganz zuverlässig sind, bei Wiener liegt kein Grund vor, an der Realität des Maximums zu zweifeln. (Messerschmitt-Maximum bei 60^0 für Biskuit, Wiener-Maximum bei 60^0 für Gips).

$\alpha > 90^0$. Auch alle Aufnahmen bei Phasen größer als 90^0 (Fig. 21, 23, 26) zeigen deutlich die Existenz eines Helligkeitsmaximums, das unweit von dem der Lichtquelle zugewandten Rand liegt und nicht mit der Spiegelungsrichtung übereinstimmt. In der Aufnahme an Magnesiumoxyd (Fig. 21) bei $116^0 20'$ Phase liegt es bei $72^0 30'$.

In den folgenden Tabellen sind die bei den einzelnen Phasen gemessenen Helligkeitswerte angegeben. D bezeichnet den Abstand zwischen den einzelnen Ablesungen.

$D = 0{,}4$ mm $\alpha = 0^0$

26,5	71,7	88,9	97,0	99,5	95,6	87,5	68,0	16,2
37,9	77,0	91,2	98,5	10,0	94,0	86,3	61,4	
46,6	82,1	94,0	98,5	99,5	91,2	$D = 0{,}4$ mm	52,5	
57,1	86,3	95,0	98,6	98,6	89,2	80,5	42,0	
64,7	$D = 0{,}2$ mm	97,0	99,5	96,5	88,1	76,3	31,0	

$D = 0{,}25$ mm $\alpha = 30^0$

30,1	93,8	98,2	$D = 0{,}5$ mm	41,7	
58,7	94,5	97,0	83,0	32,8	
68,6	96,0	94,8	74,9	22,8	
76,9	98,6	94,2	66,7	14,7	
83,5	100	90,9	59,1	7,68	
90,6	98,2	84,5	50,8		

$D = 0{,}2$ mm $\alpha = 90^0$

84,1	98,5	87,2	71,2	41,0	20,7
98,6	95,6	83,1	64,2	38,6	16,4
100	92,8	78,9	55,5	34,0	12,9
100	88,9	$D = 0{,}4$ mm	48,5	26,5	

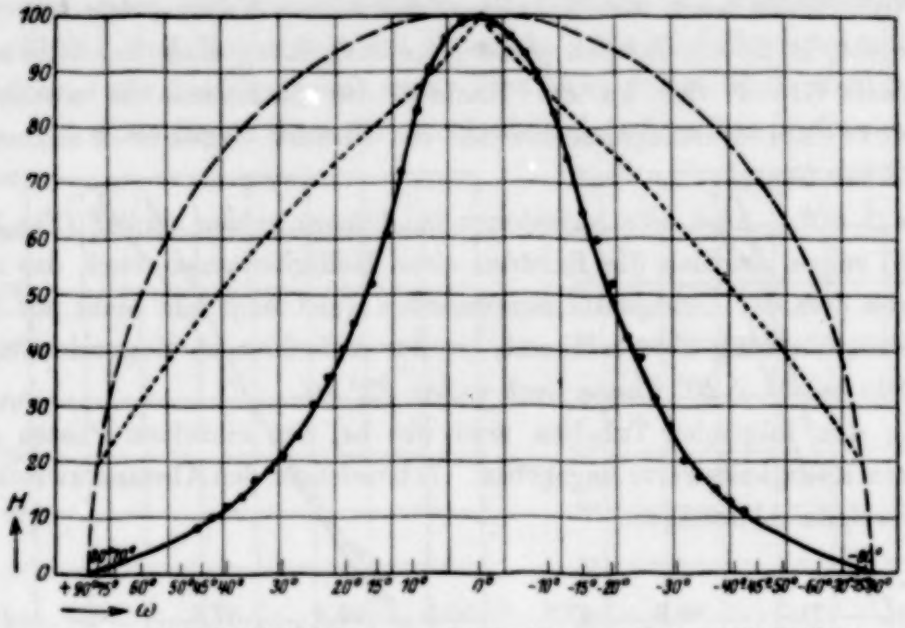
$D = 0{,}2$ mm $\alpha = 116^0$

82,9	91,7	73,1	$D = 0{,}4$ mm	35,4	20,2
100	85,1	66,5	48,9	26,6	14,3

Papier.

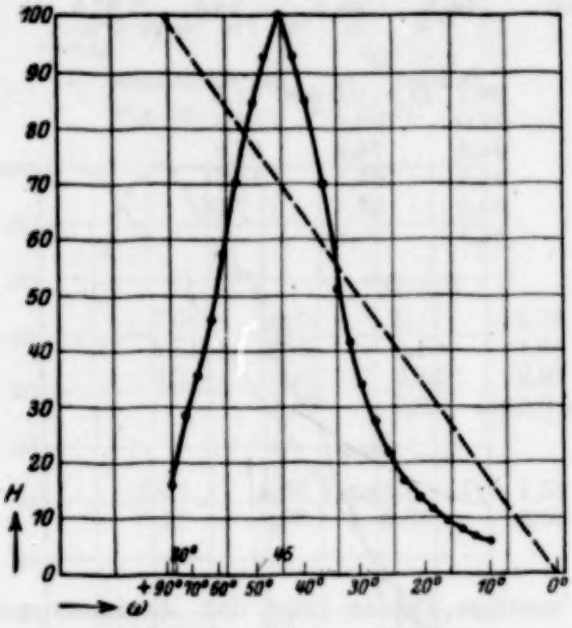
$\alpha = 90^0$ (Fig. 22). Bei mattem Papier liegt das Maximum noch weiter als bei Magnesiumoxyd vom Rand entfernt, nämlich schon bei $56^0 40'$. Die Kurve weicht von der theoretischen stark ab, sie stimmt fast völlig überein mit Kurven, die man aus Wienerschen Beobachtungen an ebenen Gipsflächen und Messerschmittschen an Biskuitmasse zeichnet (s. Fig. 9, Kurve IV und Fig. 10, Kurve IV).

$\alpha > 90^0$ (Fig. 23). Das von der Theorie abweichende Maximum in der Nähe des positiven Randes liegt bei 74° 10'.



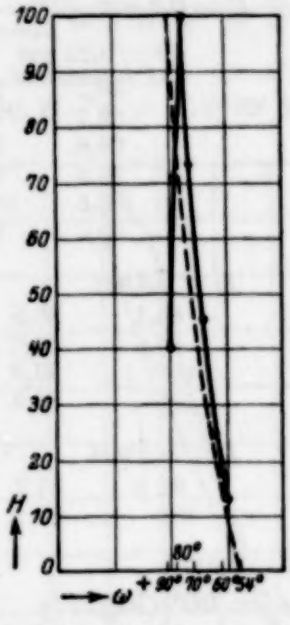
—— Aufnahme 30. Juli. — — Lambert. ···· Bouguer (Matts'lber).

Fig. 24. $\alpha = 0^0$ Aluminium.



—— Aufnahme 18. Juli. — — Lambert.

Fig. 25. $\alpha = 90^0$ Aluminium.



—— Aufnahme 18. Juli. — — Lambert.

Fig. 26. $\alpha = 144^0$ Aluminium.

Aluminium.

$\alpha = 0^0$ (Fig. 24). Die zugehörige photographische Aufnahme zeigt einen deutlichen Glanzstreifen symmetrisch zu $\omega = 0^0$. Diesem entspricht

der steile Anstieg der Kurve zur Mitte hin. Durch den auftretenden Glanz weicht die Kurve von Lambert ab. Die Bouguerschen Kurven für Gips (s. Fig. 1) und mattes Silber (punktiert eingezeichnet) weisen in gleicher Weise auf einen Glanzstreifen in der Umgebung von $\omega = 0^0$ hin.

$\alpha = 90^0$ (Fig. 25). Bei $\omega = 45^0$ tritt deutliche Spiegelung auf, daher das völlige Abweichen von Lambert.

$\alpha > 90^0$ (Fig. 26). Bei Phase 144^0 zeigt der Zylinder eine deutliche Spiegelung bei $\omega = 74^0$.

Seide. Wegen des eigentümlichen Glanzes der Seidenstoffe wurde auch eine weiße, mattglänzende Atlasseide untersucht. Die Aufnahmen ergaben keine Besonderheiten, und die Kurven verlaufen recht unregelmäßig, was wohl auf das gröbere Stoffgefüge zurückzuführen ist. Schon bei $\alpha = 0^0$ war nicht Symmetrie der zwei Zylinderhälften zu erhalten. Ein eigentlich spiegelnder Reflex, der bei dem Glanz der Seide erwartet wurde, zeigte sich bei keiner der Aufnahmen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Phasen kleiner als 90^0. 1. Es tritt ein Maximum auf, das eine der Lambertschen Theorie entsprechende Lage hat.

2. Seitlich des Maximums bleiben die Kurven immer unterhalb der Lambertschen.

3. Ganz besonders tritt das hervor für eine Spiegelung zeigende Substanz wie Mattaluminium bei Phase 0^0.

Man könnte deswegen denken, daß auch das Resultat unter 2. auf einer geringen Spiegelung beruht. Das ist jedoch nicht anzunehmen, weil bei anderen Phasen des betreffenden Materials keine Andeutung von Spiegelung in Form einer Ausbauchung der Kurve bei $\omega = \frac{\alpha}{2}$ sich zeigt.

II. Phasen größer oder gleich 90^0. Die Kurven weisen abweichend von der Lambertschen und Lommelschen Theorie ein Maximum in der Nähe des positiven Randes auf, das nicht in die Spiegelungsrichtung fällt. Es ist wahrscheinlich verursacht durch die Rauhigkeit der Fläche.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Aachen ausgeführt. Herrn Professor Dr. H. Starke, auf dessen Anregung hin die Arbeit gemacht wurde, möchte ich auch an dieser Stelle herzlich danken für seinen Rat und seine Hilfe.

Über den Diamagnetismus und den anomalen Zeemaneffekt.

Von **P. Tartakowsky** in Leningrad (Petersburg).

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 21. Juli 1925.)

Auf Grund der Annahme, daß auch bei dem Diamagnetismus die anomale Präzessionsfrequenz, welche bei dem anomalen Zeemaneffekt anzunehmen ist, in Wirkung tritt, ist für die magnetische Suszeptibilität eine Formel abgeleitet.

§ 1. Aus der Erforschung des anomalen Zeemaneffektes läßt sich ganz sicher folgern, daß der magnetische Teil der Energie eines Atoms, das im magnetischen Felde sich befindet, in der Form

$$W = \bar{m} h . g o \tag{1}$$

dargestellt werden kann [$\bar{m}$ magnetische Quantenzahl, g Landéscher Aufspaltungsfaktor, o Frequenz der Larmorpräzession][1]). In Analogie mit dem Falle des normalen Effektes, wenn die magnetische Energie die Form

$$W = \bar{m} h o \tag{2}$$

hat und die Erscheinung sich auf eine Präzession der Elektronenbahn um die Feldrichtung zurückführen läßt, liegt es nahe, mit Landé[2]) die Größe go auch als eine Präzessionsfrequenz zu betrachten, und also von einer Präzession mit anomaler Frequenz zu sprechen. Da der Diamagnetismus auch eine Erscheinung darstellt, in welcher eine Präzession der Elektronenbahnen des Atoms um das Feld Platz findet, so liegt es nahe, anzunehmen, daß in Fällen, in welchen eine anomale Zeemanzerlegung stattfindet, auch beim Diamagnetismus die anomale Präzessionsfrequenz in Wirkung tritt. Dabei entnehmen wir der Optik die Größe der Präzessionsfrequenz, ohne in die tieferen Gründe, die die „Anomalie" bewirken, einzugehen.

Das magnetische Zusatzmoment (auf ein Mol berechnet), das eine Präzession der Elektronenbahnen um das Feld mit der Frequenz Ω hervorruft, ist bekanntlich[3]) durch die Formel

$$\mathfrak{M} = -L \frac{e}{2c} \Omega \Sigma \overline{r'^2} \tag{3}$$

dargestellt (L Loschmidtsche Zahl, e Elektronenladung, c Lichtgeschwindigkeit). Hier bedeutet r' die Projektion des jeweiligen Elektronenabstandes von dem Kern auf eine zur Feldrichtung senkrechte

---

[1]) Vgl. z. B. A. Landé und E. Back, Zeemaneffekt usw. Berlin, Julius Springer, 1925.

[2]) ZS. f. Phys. **7**, 398, 1921.

[3]) Vgl. z. B. Pauli, ZS. f. Phys. **2**, 201, 1920.

Ebene; der Querstrich bedeutet die zeitliche Mittelung der Größe, die Summe ist auf alle Elektronenbahnen zu erstrecken. Wollen wir den oben skizzierten Gesichtspunkt annehmen, so müssen wir

$$\Omega = g\,o \tag{4}$$

in (3) einsetzen, wo, wie gesagt, o der Frequenz der Larmorpräzession gleich ist, also

$$o = \frac{1}{2}\,\frac{e}{m\,c}\,H. \tag{5}$$

§ 2. Wir berechnen zuerst, was eine einzelne Bahn zum Gesamtmoment beiträgt, und zwar in der Weise, daß wir die Bahn als eine einfache ungestörte Ellipsenbahn betrachten. Den verwickelteren Verhältnissen, die bei höheren Atomen in Wirklichkeit stattfinden, tragen wir in der Weise Rechnung, daß wir in die Endformel statt der wirklichen Hauptquantenzahl die effektive einsetzen, die sich aus den entsprechenden Termen berechnen läßt.

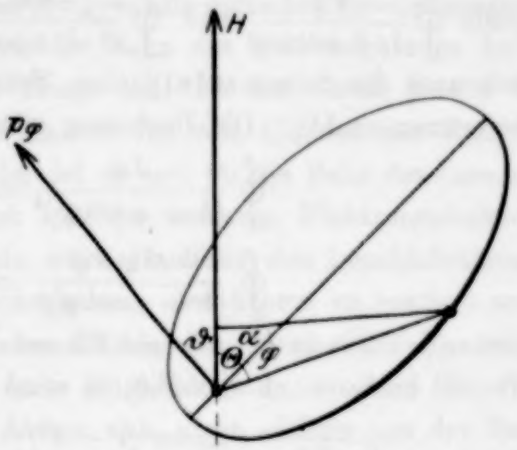


Fig. 1.

Betrachten wir eine solche Ellipsenbahn (Fig. 1), daß die Normale zu der Bahnebene mit dem Felde den Winkel ϑ einschließt, so ist $r' = r\sin\theta$, wenn θ den Winkel zwischen dem Radiusvektor r und der Feldrichtung bezeichnet. Die Größe $r^2\sin^2\theta$ ist durch die ganze Präzessionsperiode zu mitteln. Da aber diese Periode groß ist im Vergleich mit der Umlaufsperiode auf der Ellipse, so können wir $r^2\sin^2\theta$ einfach über diese letzte Periode mitteln. Wir berechnen also

$$\overline{r^2\sin^2\theta} = \frac{1}{T}\int_0^T r^2\sin^2\theta\,dt.$$

Aus der Figur ist es leicht zu sehen, daß

$$\cos\theta = \cos\alpha\,.\,\cos\varphi,$$

also

$$\sin^2\theta = 1 - \cos^2\alpha\,.\,\cos^2\varphi,$$

wo α den Winkel zwischen der großen Achse der Ellipse und dem Felde, φ das Azimut bezeichnet. Es ist also

$$\overline{r^2\sin^2\theta} = \frac{1}{T}\int_0^T r^2\,dt - \frac{\cos^2\alpha}{T}\int_0^T r^2\cos^2\varphi\,dt. \tag{6}$$

Setzen wir in (6)

$$r = \frac{p}{1 + \varepsilon \cos \varphi} \quad [p = a(1 - \varepsilon^2)]$$

aus der Ellipsengleichung (p Parameter, ε Exzentrizität, a große Halbachse) und

$$dt = \frac{m r^2}{p_\varphi} d\varphi$$

aus dem Flächensatze (m Masse des Elektrons, p_φ Impulsmoment) ein, so wird

$$\overline{r^2 \sin^2 \theta} = \frac{m p^4}{T p_\varphi} \oint \frac{d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^4} - \frac{m p^4}{T p_\varphi} \cos^2 \alpha \oint \frac{\cos^2 \varphi \, d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^4}. \quad (7)$$

Die in (7) vorkommenden zwei Integrale lassen sich leicht auf die Integrale $\oint \frac{d\varphi}{1 + \varepsilon \cos \varphi}$ und $\oint \frac{d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^2}$ zurückführen, welche bekanntlich nach der Sommerfeldschen Methode der komplexen Integration zu berechnen sind [1]). Die Rechnung gibt

$$\left.\begin{aligned} \oint \frac{d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^4} &= \pi \frac{2 + 3\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon^2)^{7/2}}, \\ \oint \frac{\cos^2 \varphi \, d\varphi}{(1 + \varepsilon \cos \varphi)^4} &= \pi \frac{1 + 4\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon^2)^{7/2}}. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Setzen wir (8) in (7) ein und führen statt α den Winkel ϑ ein, nach der Formel $\cos^2 \alpha = 1 - \cos^2 \vartheta$, so wird nach einfacher Rechnung

$$\overline{r^2 \sin^2 \theta} = \frac{\pi m a^4 (1 - \varepsilon^2)^{3/2}}{T p_\varphi} \left(1 + \cos^2 \vartheta \, \frac{1 + 4\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2}\right). \quad (9)$$

Wir betrachten eine bestimmte n_k-Bahn. Dann sind die Quantenzahlen n, k und die Kernladungszahl Z nach den bekannten Formeln

$$a = a_1 \frac{n^2}{Z} \left(a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = \text{Radius des ersten Bohrschen Kreises}\right),$$

$$T = \frac{h^3}{4\pi^2 m e^4} \frac{n^3}{Z^2} = a_1 \frac{h}{e^2} \frac{n^3}{Z^2},$$

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{k^2}{n^2}, \qquad p_\varphi = k \frac{h}{2\pi}$$

in (9) einzusetzen. Das ergibt

$$\overline{r^2 \sin^2 \theta} = \frac{a_1^2}{2} \frac{1}{Z^2} n^2 k^2 \left(1 + \cos^2 \vartheta \, \frac{5n^2 - 4k^2}{k^2}\right). \quad (10)$$

Wir führen diesen Ausdruck in die Formel (3) ein und, wie oben erwähnt, benutzen wir anstatt n und Z die effektiven Werte n^* und Z^*:

$$\mathfrak{M} = -L \frac{e}{2c} og \frac{a_1^2}{2} \sum \frac{1}{Z^{*2}} n^{*2} k^2 \left(1 + \cos^2 \vartheta \, \frac{5n^{*2} - 4k^2}{k^2}\right). \quad (10')$$

[1]) Vgl. Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., Zusatz 6, S. 666.

Nach Einsetzen des Wertes (5) von o und nach Division durch H bekommen wir schließlich für die Atomsuszeptibilität:

$$\chi = -Bg \sum \frac{n^{*2} k^2}{Z^{*2}} \left(1 + \cos^2 \vartheta \, \frac{5 n^{*2} - 4 k^2}{k^2}\right), \qquad (11)$$

wo zur Abkürzung

$$B = L \frac{h^4}{128 c^2 \pi^4 m^3 e^2}$$

gesetzt ist. Für B bekommen wir den Zahlenwert $B = 0{,}611 \cdot 10^{-6}$.

§ 3. Bei der Berechnung der atomaren Suszeptibilitäten nach Formel (11) ergeben sich einige prinzipielle Schwierigkeiten; wir wollen hier diese Schwierigkeiten kurz besprechen.

Der anomale Zeemaneffekt, wie übrigens alle optischen Erscheinungen, gibt uns nur über die Eigenschaften der Bahn des Leuchtelektrons Auskunft. Es drängt sich also die Frage auf: ist die Größe g wie in Formel (11) als ein gemeinsamer Faktor für alle Glieder der Summe (für alle Bahnen) zu betrachten, oder ist sie nur für die Bahn des Leuchtelektrons charakteristisch und hat mit den anderen Elektronenbahnen nichts zu tun? Im letzteren Falle wäre die Bahn des Leuchtelektrons aus der ganzen Schar der Elektronenbahnen des Atoms zu sondern und nur dem dieser Bahn entsprechenden Gliede der Summe der Faktor g zuzuschreiben. Nehmen wir die erste Möglichkeit an, so wird die diamagnetische Suszeptibilität eines Atoms sich nicht additiv aus der Suszeptibilität des Atomrumpfes und der Leuchtelektronen zusammensetzen. Obwohl dies etwas sonderbar lautet, scheinen uns jedoch für diese Annahme folgende Überlegungen zu sprechen.

Der Faktor g hängt nicht nur von der Beschaffenheit der Bahn des Leuchtelektrons ab, sondern ist eine Funktion auch der inneren und der Rumpfquantenzahl, ist also von der Art der Koppelung von Leuchtelektron und Rumpf abhängig und charakterisiert das Atom als Ganzes. Die Analyse des Paschen-Back-Effektes führt Pauli[1]) und Landé[2]) zu dem Schlusse, daß der Atomrumpf einen doppelten Magnetismus besitzt. Aus dieser Tatsache konnte Heisenberg[3]) bei einer modellmäßigen Betrachtung des Problems die Folgerung ziehen, daß der Rumpf für sich bzw. das Leuchtelektron mit den Frequenzen $2o$ und o um das Feld präzessieren. Der Aufspaltungsfaktor g ergibt sich aber als die bekannte Funktion der Quantenzahlen. Dies scheint uns zu der Auffassung zu

[1]) ZS. f. Phys. **16**, 155, 1923.
[2]) Ebenda **19**, 112, 1923.
[3]) Ebenda **26**, 291, 1924.

führen, daß, obwohl die inneren und äußeren Elektronen auch in schwachen Feldern um das Feld mit ganz verschiedenen Frequenzen präzessieren, die Größe go eine gemeinsame, sozusagen „mittlere" Präzessionsfrequenz darstellt. Für diese Auffassung scheint uns noch die folgende einfache Überlegung zu sprechen. Wir betrachten ein Element der zweiten Gruppe, z. B. Magnesium. Es seien χ_i die Suszeptibilität des Atomrumpfes, also des Mg^{++}-Ions, χ_a die Suszeptibilität einer der zwei gleichwertigen Valenzelektronenbahnen, ohne Berücksichtigung des Faktors g berechnet. Wir nehmen den Standpunkt der Additivität an. Da man bei der Aufnahme eines Elektrons ein „Dublettatom" bekommt, man also für den Grundzustand $g = 2$ annehmen muß, so wird die Suszeptibilität des Mg^{+}-Ions:

$$\chi' = \chi_i + 2\chi_a.$$

Fügen wir noch das zweite Elektron hinzu, so bekommen wir das neutrale Atom, welchem ein einfacher Grundterm entspricht. Es wird also $\chi = \chi_i + 2\chi_a + \chi_a = \chi_i + 3\chi_a$, während bei einer unmittelbaren Betrachtung des neutralen Atoms $\chi = \chi_i + 2\chi_a$ wird. Dieser Widerspruch fällt gänzlich fort, wenn wir uns auf den oben besprochenen Standpunkt stellen. Es wird nämlich für Mg^{+}-Ion: $\chi' = 2\chi_i + 2\chi_a$, bei der Aufnahme des zweiten Elektrons wird aber $\chi = \frac{1}{2}(2\chi_i + 2\chi_a) + \chi_a = \chi_i + 2\chi_a$, also dieselbe Größe, welche bei der unmittelbaren Rechnung mit dem zweiatomigen Atom folgt.

Eine zweite Schwierigkeit steckt in der Wahl des $\cos\vartheta$-Wertes. Was ist unter dem Winkel ϑ zu verstehen? In den einfachsten Fällen ist diese Frage leicht zu beantworten (s. unten). Bei den komplizierten Atomen ist die Frage aber nicht so einfach. Es ist klar, daß statt $\cos^2\vartheta$ der Durchschnittswert dieser Größe einzusetzen ist, welchen wir aus den anomalen Zeemanaufspaltungen ablesen können. Da wir aber bei unseren Berechnungen das Atom nicht als Leuchtelektron + Rumpf schematisieren können, so ist es auch unmöglich, die Werte des $\cos\vartheta$ so einfach, wie es in der Theorie des anomalen Zeemäneffektes geschieht, zu bestimmen [1]). Eine allgemeine Lösung dieser Frage konnten wir nicht auffinden. Bei den Berechnungen für die Alkalien haben wir uns auf den Standpunkt der ursprünglichen Heisenbergschen Theorie gestellt [2]).

§ 4. Helium. Wir nehmen das bekannte Bohrsche Modell an, nämlich zwei 1_1-Kreise, deren Normalen den Winkel 120° einschließen. Die Resultante der Impulsmomente dieser Bahnen muß senkrecht zur

[1]) Vgl. A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 186, 1923.
[2]) ZS. f. Phys. **8**, 273, 1922.

Feldrichtung stehen, um der diamagnetischen Natur des Heliums Rechnung zu tragen. Dann sind die Winkel ϑ für die beiden Bahnen 30 bzw. 150°. Dies ergibt für beide Bahnen $\cos^2\vartheta = \frac{3}{4}$. Die effektive Kernladungszahl Z^* läßt sich aus dem Ionisationspotential nach der Formel $hRZ^{*2} = eV$ berechnen. Aus dem Werte $V = 24{,}5$ Volt [1]) bekommt man $Z^* = 1{,}34$; die Abschirmungskonstante ist also gleich 0,66, was gut mit dem Werte der Abschirmungskonstante für die K-Schale übereinstimmt (0,7) [2]). Für n^* und k setzen wir $n^* = 1$, $k = 1$; g ist auch gleich Eins, da der Grundterm bei Edelgasen einfach ist. Die Rechnung nach Formel (11) gibt $\chi = 1{,}19 \cdot 10^{-6}$; nach den Messungen von Wills und Hector [3]) $\chi = 1{,}84 \cdot 10^{-6}$. (Im folgenden lassen wir immer das Vorzeichen fort.) Die Größenordnung ist also richtig gefunden. Eine bessere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, da, wie bekannt, das benutzte Modell die wirklichen Verhältnisse nicht richtig wiedergeben kann [4]).

Lithiumion. Für Li^+ nehmen wir dasselbe Modell wie für He. Für Z^* ist der Wert 2,3 einzusetzen. Die anderen Größen sind dieselben wie bei He. Es ergibt sich nach (11) $\chi = 0{,}41 \cdot 10^{-6}$. Joos [5]) berechnet für Li^+ aus den experimentellen Daten $\chi = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert scheint uns etwas zu groß zu sein. Denn aus χ_{Li^+} berechnet Joos für χ_{He} (indem er χ_{Li^+} mal Verhältnis der Quadrate der Atomnummern nimmt) $3 \cdot 10^{-6}$ (richtiger wäre $3{,}8 \cdot 10^{-6}$; dieser Wert ist aus 1,3 durch Multiplikation mit dem Verhältnis der Quadrate der effektiven Z berechnet). Nehmen wir aber den Wert $\chi_{He} = 1{,}84 \cdot 10^{-6}$, so wird nach der Multiplikation mit der Größe $\left(\frac{1{,}34}{2{,}3}\right)^2 \chi_{Li^+} = 0{,}63 \cdot 10^{-6}$.

Für unsere Zwecke sind die Alkalimetalle am günstigsten, denn für die einwertigen (Dublett-) Atome ist für den Grundzustand (S) $g = 2$ anzunehmen, es tritt also die anomale Präzession zutage. Leider sind aber die Alkalimetalle paramagnetisch zu erwarten (und überhaupt, soviel mir bekannt ist, noch nicht gemessen); der Diamagnetismus ist also von dem Paramagnetismus überdeckt. Es scheint uns aber, daß die Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität für die Alkalien doch einiges Interesse darbieten kann. Hier treten die obenerwähnten Schwierigkeiten mit dem Werte des $\cos^2\vartheta$ charakteristisch ein.

---

[1]) Konstanten der Atomphysik.

[2]) Vgl. z. B. Bohr und Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923.

[3]) Phys. Rev. **23**, 209, 1924.

[4]) Vgl. Kramers, ZS. f. Phys. **13**, 312, 1923; Born und Heisenberg, ebenda **16**, 229, 1923.

[5]) Ebenda **19**, 347, 1923.

Lithium. Hier ist die Bahn des Leuchtelektrons nach Bohr eine 2_1-Bahn. Bei der Wahl des Wertes $\cos^2\vartheta$ stellen wir uns auf den Boden der ursprünglichen Heisenbergschen[1]) Theorie, also nehmen eine „unabhängliche" räumliche Quantelung an. Das ergibt für $\cos\vartheta$ den Wert $\cos\vartheta = \frac{\overline{m}}{k-\frac{1}{2}}$, wo $\overline{m}$ die halbzahlige magnetische Quantenzahl bedeutet. Obwohl diese Annahme, wie bekannt, einiges Bedenken hervorruft, scheint sie für die Alkalien wohl zutreffend zu sein, was neuerdings auch von Wentzel[2]) betont wurde.

Für den Grundzustand (S), dem die Bahn 2_1 entspricht, bekommen wir $\cos^2\vartheta = 1$. Für Z^* nehmen wir für alle Alkalien den Wert $Z^* = 1$ an (da der größte Teil der Bahn außerhalb des Rumpfes verläuft). Nach Hartree[3]) ist für die 2_1-Bahn der Quantendefekt $q = 0{,}411$, also $n^* = 2 - q = 1{,}589$; $k = 1$; $g = 2$. Formel (11) ergibt den von dem Valenzelektron abhängigen Teil der Suszeptibilität: $\chi_a = 29{,}8 \cdot 10^{-6}$; für die Berechnung der Gesamtsuszeptibilität addieren wir zu diesem Werte die Größe $2\,\chi_{Li^+}$ (nach § 3: $g = 2$). Dann wird $\chi_{Li} = 30{,}6 \cdot 10^{-6}$.

Natrium. Die Valenzbahn ist eine 3_1-Bahn. Nach Hartree ist $q = 1{,}373$, also $n^* = 1{,}627$. Für Z^* setzen wir $Z^* = 1$ ein[4]). Mit $\cos^2\vartheta = 1$ und $g = 2$ erhalten wir $\chi_a = 32{,}7 \cdot 10^{-6}$. Nach Joos ist $\chi_{Na^+} = 6{,}8 \cdot 10^{-6}$. Dies ergibt für Na nach unserem Vorschlag $\chi = 46{,}3 \cdot 10^{-6}$.

Kalium. Grundbahn 4_1; $q = 2{,}23$ (Hartree); $n^* = 1{,}77$; $Z^* = 1$; $g = 2$; $\cos^2\vartheta = 1$. Es wird: $\chi_a = 47{,}9 \cdot 10^{-6}$. Für K^+ gibt Joos den Wert $\chi_{K^+} = 15{,}5 \cdot 10^{-6}$ an. Dies ergibt $\chi = 78{,}9 \cdot 10^{-6}$.

Cäsium. Grundbahn 6_1. Aus dem Werte des s-Terms läßt sich $n^* = 1{,}869$ berechnen, was mit den Werten $Z^* = 1$, $g = 2$ die Größe $\chi_a = 60{,}9 \cdot 10^{-6}$ ergibt. Für Cs^+ gibt Joos die Suszeptibilität nicht an. Eine Interpolation, die aus der Joosschen Arbeit ohne weiteres verständlich ist, ergibt für χ_{Cs^+} ungefähr $50 \cdot 10^{-6}$ [nach Cabrera $41 \cdot 10^{-6}$[5]); wir rechnen aber auch hier, wie oben, mit den Joosschen Daten]. Es wird $\chi = 160 \cdot 10^{-6} = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$. Bezüglich dieser Größe sei folgendes

---

[1]) ZS. f. Phys. **8**, 291, 1921.

[2]) Ann. d. Phys. **76**, 803, 1925.

[3]) Proc. Cambr. Phil. Soc. **26**, 625, 1923.

[4]) Dies ist im Einklang mit den allgemeinen Termdarstellungen. Aus dem relativistischen Dublett erhalten Millikan und Bowen (Phys. Rev. **24**, 209, 1924) für die Abschirmungskonstante $s = 7{,}45$, also $Z^* = 3{,}55$. Es scheint uns aber richtiger, den oben angeführten Wert für Z^* anzunehmen.

[5]) An. Fis. Quim. **13**, 285, 1915.

bemerkt [1]). Berechnen wir die paramagnetische Suszeptibilität des Cäsiums nach der üblichen Formel [2])

$$\chi = \frac{M^2}{RT}\overline{\cos^2\vartheta} \tag{12}$$

und nehmen $\overline{\cos^2\vartheta} = 1$, M gleich einem Bohrschen Magneton, also fünf Weissschen Magnetonen, die Temperatur etwa gleich 800° abs., so wird $\chi = +4{,}6 \cdot 10^{-4}$. Da die diamagnetische Suszeptibilität in diesem Falle von derselben Größenordnung wie die paramagnetische ist, so ist es wesentlich, die entsprechende Korrektion einzuführen. Es ergibt sich in solcher Weise als Gesamtsuszeptibilität

$$\chi = +3 \cdot 10^{-4}.$$

Berechnet man aus diesem Werte die Magnetonenzahl nach (12), so bekommt man vier Weisssche Magnetonen. Da in der üblichen Formel, nach welcher die experimentellen Magnetonenzahlen berechnet sind, $\overline{\cos^2\vartheta} = \frac{1}{3}$ gesetzt ist, so müssen wir die Zahlen 5 und 4 noch mit $\sqrt{3}$ multiplizieren. Dies ergibt 8,65 bzw. 6,92 Magnetonen, also einen ganz beträchtlichen Unterschied. Sind unsere Berechnungen des Diamagnetismus richtig, so scheinen diese Überlegungen zu zeigen, daß bei Berechnung der Magnetonenzahlen der Alkalimetalle die Korrektion für den Diamagnetismus keineswegs unberücksichtigt bleiben kann.

Die Veränderlichkeit der Größe g beim Übergang von schwachen zu starken Feldern (Paschen-Back-Effekt) muß nach Formel (11) auch auf die Größe der Suszeptibilität eine Wirkung ausüben. Wir können also von dem Werte von χ in schwachen bzw. starken Feldern sprechen. Am sichersten ist die Vorstellung (Pauli, Landé, Heisenberg), daß in starken Feldern der Rumpf bzw. das Leuchtelektron mit den Frequenzen $2o$ bzw. o um die Feldrichtung präzessiert. Auf Grund dieser Annahme ergeben sich für χ_{st} folgende Daten, die wir mit den früheren Resultaten für schwache Felder in einer Tabelle zusammenstellen:

	$\chi_i \cdot 10^6$ (Ion)	$\chi_a \cdot 10^6$	$\chi_{schw} \cdot 10^6$	$\chi_{st} \cdot 10^6$
Li	0,41 (1,3)	29,8	30,6	15,7
Na	6,8	32,7	46,3	30,0
K	15,5	47,9	78,9	55,0
Cs	50	60,9	160,0	129,5

[1]) Diese Bemerkung verdanke ich Herrn Dorfmann.

[2]) Neuerdings haben Stoner (Phil. Mag. **49**, 1289, 1925) und Tamm (ZS. f. Phys. **32**, 582, 1925) auch bei Berechnung des Paramagnetismus die Größe g eingeführt; im Falle des Cs hat dies aber keinen Einfluß, da bei s-Termen die beiden Standpunkte dasselbe ergeben.

Das relativ langsame Anwachsen der Größe χ_a beim Übergang zu höheren Atomen steht mit dem langsamen Anwachsen der Atomvolumina der Alkalien im Einklang. Das rasche Anwachsen der Ionensuszeptibilitäten läßt sich offenbar auf das starke Anwachsen der Zahl der Elektronenbahnen zurückführen.

In allen oben besprochenen Fällen hatten wir es mit den s-Zuständen zu tun. Es wäre von Interesse, ein Beispiel für den p-Zustand durchzurechnen. Ein solches Beispiel bietet Thallium dar, da dies Element den p_2-Zustand als Grundniveau hat. Hier tritt aber die Schwierigkeit ein, daß für den p-Zustand des Thalliums n^* etwa 1,55 gleich ist, was mit dem Werte $k = 2$ einen imaginären Wert für die Exzentrizität ergeben würde. Daraus läßt sich die Folgerung ziehen, daß in diesem Falle die Bahn des Leuchtelektrons überhaupt nicht als eine Ellipse betrachtet werden kann. Es ist also in diesem Falle eine besondere Diskussion nötig.

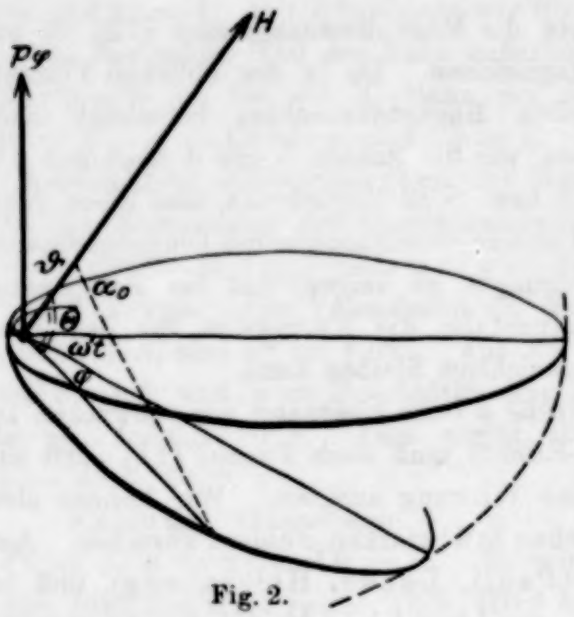


Fig. 2.

Wir erhielten bei dem Übergang der Atome aus dem s- in das p-Niveau einen p-Zustand etwa durch optische Anregung. Nach Formel (11) ändert sich dabei die diamagnetische Suszeptibilität. Da aber die Zahl der in den p-Zustand übergegangenen Atome nur etwa 0,1 Proz. der Gesamtzahl ist, so ist ein solcher „photomagnetischer" Effekt sicher nicht nachzuweisen [1]).

§ 5. In einer der ersten Arbeiten über den anomalen Zeemaneffekt hat Landé [2]) neben der oben angenommenen Auffassung einer anomalen Präzession auch die Möglichkeit besprochen, den anomalen Effekt als eine Überlagerung einer normalen Präzession und einer energie- und impulslosen Zusatzrotation in der Bahnebene aufzufassen.

In diesem Paragraphen berechnen wir, was diese Auffassung für den Diamagnetismus ergeben kann. Bei der Betrachtung der Zusatzrotation

[1]) Auf die Unmöglichkeit, die magnetische Wirkung des Lichtes nachzuweisen, hat auf Grund der klassischen Theorie Raschewsky hingewiesen (ZS. f. Phys. **20**, 191, 1923).

[2]) ZS. f. Phys. **7**, 398, 1921.

gehen wir von der Fig. 2 aus. α_0 bezeichnet die Größe des Winkels zwischen der großen Achse und dem Felde, wenn diese zwei Richtungen mit p_φ in einer Ebene liegen. Ist ω' die Frequenz der Zusatzrotation, so ist die Lage der großen Achse der Bahn in irgend einem Augenblick t durch den Winkel $\omega' t$ bestimmt. Mit den früheren Bezeichnungen haben wir

$$\cos\theta = \cos\alpha_0 \cdot \cos(\varphi + \omega' t),$$

$$\cos^2(\varphi + \omega' t) = \cos^2\varphi \cos^2\omega' t - 2\cos\varphi \sin\varphi \cdot \cos\omega' t \cdot \sin\omega' t + \sin^2\varphi \sin^2\omega' t. \quad (13)$$

Bei der zeitlichen Mittelung fällt das zweite Glied heraus, und wir erhalten:

$$\overline{r^2 \sin^2\theta} = \frac{1}{T}\int_0^T r^2\,dt - \frac{\cos^2\alpha_0}{T}\int_0^T r^2(\cos^2\varphi \cdot \cos^2\omega' t + \sin^2\varphi \cdot \sin^2\omega' t)\,dt. \quad (14)$$

Da die Periode, die ω' entspricht, groß ist gegen T, so kann man die Mittelung der trigonometrischen Funktionen in (14) unabhängig ausführen und statt $\cos^2\omega' t$ und $\sin^2\omega' t$ einfach $\frac{1}{2}$ setzen. Dann wird

$$\overline{r^2 \sin^2\theta} = \frac{1}{T}(1 - \tfrac{1}{2}\cos^2\alpha_0)\int_0^T r^2\,dt = \frac{m p^4}{T p_\varphi}(1 - \tfrac{1}{2}\cos^2\alpha_0)\,\pi\,\frac{2 + 3\varepsilon^2}{(1-\varepsilon^2)^{7/2}}$$

$$= \frac{\pi m a^4 (1-\varepsilon^2)^{1/2}}{2 T p_\varphi}(2 + 3\varepsilon^2)(1 + \cos^2\vartheta). \quad (15)$$

Diese Formel unterscheidet sich etwas von dem früheren Werte und läßt sich leicht in die Form

$$\overline{r^2 \sin^2\theta} = \frac{a_1^2}{4}\frac{n^2}{Z^2}(5n^2 - 3k^2)(1 + \cos^2\vartheta) \quad (16)$$

umrechnen.

Nach Landé bestimmt sich ω' aus der Forderung

$$\omega' = \Delta o \cdot \cos\vartheta,$$

wo $\Delta o = (g-1)\,o$ gesetzt werden muß:

$$\omega' = (g-1)\,o \cdot \cos\vartheta. \quad (17)$$

Dies ist die Winkelgeschwindigkeit der Zusatzrotation, welche sich der normalen Präzession überlagert. Es ist leicht zu sehen, daß das Gesamtmoment aus zwei Teilen besteht:

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}' + \mathfrak{M}'',$$

wo $\mathfrak{M}'$ sich nach Formel (10′) mit dem Werte $g = 1$ berechnet und

$$\mathfrak{M}'' = -L\frac{e}{2c}\,o\,(g-1)\,\frac{a_1^2}{4}\sum\frac{1}{Z^{*2}}\,n^{*2}(5n^{*2} - 3k^2)(1 + \cos^2\vartheta) \text{ ist.}$$

Für die Suszeptibilität erhalten wir also

$$\chi = \chi' + \chi'', \tag{18}$$

wo χ' sich nach (11) (mit $g = 1$) ausdrückt und

$$\chi'' = -\frac{B}{2}(g-1)\sum \frac{n^{*2}}{Z^{*2}}(5n^{*2} - 3k^2)(1 + \cos^2\vartheta) \text{ ist.} \tag{18'}$$

Es ist also, wie es vorauszusehen war, $\chi'' = 0$, wenn $g = 1$ ist. Für $\cos^2\vartheta = 1$ ergibt (18) selbstverständlich dasselbe wie die Formel (11). Für die s-Terme liefern also die beiden Auffassungen stets das gleiche. Für den p-Term des Na ergibt sich nach (18) eine ganz unwesentliche Korrektion gegen den Wert e, der sich nach (11) berechnen läßt. Die Rechnung zeigt also, daß die besprochene Annahme die früheren Resultate ganz unmerklich beeinflußt.

Zusammenfassung.

1. In Fällen, wo der anomale Zeemaneffekt auftritt, sind auch beim Diamagnetismus anomale Präzessionsfrequenzen anzunehmen.

2. Auf Grund dieser Annahme ist eine Formel für die diamagnetische Suszeptibilität abgeleitet (11). Bei dieser Ableitung sind die Elektronenbahnen als Keplerellipsen angesehen, aber anstatt der wirklichen Hauptquantenzahl und Kernladungszahl sind die effektiven Werte dieser Größen benutzt worden.

3. Die diamagnetischen Suszeptibilitäten von He, Li^+ und der Alkalimetalle (Li, Na, K, Cs) sind auf Grund der Formel (11) berechnet.

4. Die Möglichkeit, den anomalen Zeemaneffekt auf eine Überlagerung von einer normalen Präzession und einer Zusatzrotation in der Bahnebene zurückzuführen, ergibt für den Diamagnetismus Resultate, die nur unwesentlich von den bei der Annahme einer anomalen Präzession gewonnenen verschieden sind.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. J. Frenkel für die Anregung zu dieser Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen. Herrn Prof. G. Krutkow, der mein Interesse für das Gebiet des anomalen Zeemaneffektes angeregt hat, und Herrn J. Dorfmann, mit dem ich mehrmals die Fragen des Atommagnetismus diskutierte, bin ich gleichfalls meinen herzlichsten Dank schuldig.

Juli 1925, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Messungen im Rotationsspektrum des HCl im langwelligen Ultrarot.

Von **M. Czerny** in Berlin.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1925.)

Es werden Messungen mitgeteilt, bei denen zum erstenmal das Rotationsspektrum eines zweiatomigen Gases im langwelligen Ultrarot in die einzelnen Absorptionsstreifen aufgelöst wurde. Die spektrale Zerlegung erfolgte durch Beugungsgitter. Es ergaben sich experimentelle Vorteile durch den Einbau der Apparatur in einen Raum mit getrockneter Luft und durch Verwendung von dünnen, aus Zaponlack hergestellten Membranen als absorptionsfreiem Fenstermaterial. Im Gebiet von 42 bis 100 μ wurden 7 Absorptionsmaxima gefunden, deren Wellenzahlen sehr nahezu konstante Differenz aufweisen. Es wird versucht, den Nachweis zu führen, daß trotz erheblicher Spaltbreite beim Spektrometer die Lage der Absorptionsmaxima sich sehr angenähert bestimmen läßt. Die Diskussion der Resultate nach der Bandentheorie führt mit Notwendigkeit zur Einführung halbzahliger Quantenzahlen. Ein Vergleich der vorliegenden Messungen im Rotationsspektrum mit den Messungen amerikanischer Forscher im Rotationsschwingungsspektrum ergibt bis auf eine geringe Differenz gute Übereinstimmung.

Das Rotationsschwingungspektrum des HCl-Gases im kurzwelligen Ultrarot ist durch die Arbeiten der Amerikaner Imes[1]) und Colby, Meyer und Bronk[2]) gut bekannt. Diese Messungen bilden ein wesentliches Fundament für die Bandentheorie, da sich die Theorie an den verhältnismäßig einfach aufgebauten HCl-Molekülen gut prüfen läßt. Aus den experimentell ermittelten Zahlen des Rotationsschwingungsspektrums lassen sich mit Hilfe der Theorie weitgehende Aussagen über das im langwelligen Ultrarot gelegene Rotationsspektrum desselben Gases machen. Die experimentelle Erschließung dieses Spektrums ist daher von großer Bedeutung für die Prüfung der Bandentheorie. Daß das Rotationsspektrum noch nicht ausgemessen worden ist, liegt an den großen experimentellen Schwierigkeiten, die allen feineren Messungen im langwelligen Ultrarot entgegenstehen. Das einzige Rotationsspektrum, von dem bisher überhaupt einzelne Streifen ausgemessen worden sind, ist das Absorptionsspektrum des Wasserdampfs. Es war aber bisher theoretisch von geringer Bedeutung, weil das experimentelle Material wohl noch kein genügend vollständiges und übersichtliches Bild gibt.

Daß HCl in dem für das Rotationsspektrum in Betracht kommenden Gebiet überhaupt Absorption zeigt, ist von Rubens und Wartenberg[3])

[1]) Imes, Astrophys. Journ. **50**, 251, 1919.
[2]) Colby, Meyer und Bronk, Astrophys. Journ. **57**, 7, 1923.
[3]) Rubens und Wartenberg, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**, 801, 1911.

Tabelle 1.
Durchlässigkeit von HCl in Prozenten der auffallenden Strahlung.

Flußspat-Reststrahlen 23 μ Proz.	Steinsalz-Reststrahlen 52 μ Proz.	Langwellige Strahlung des Auerstrumpfes 110 μ Proz.	Langwellige Strahlung der Hg-Lampe 314 μ Proz.
97,4	29,8	11	61

bereits im Jahre 1911 gezeigt worden. Die vorstehende Tabelle gibt ihre Resultate. Will man weiterkommen und dieses Absorptionsgebiet in die einzelnen Absorptionsstreifen auflösen, so muß man die Strahlung mit dem Beugungsgitter zerlegen und durch einen Spalt aus dem Spektrum schmale Wellenlängenbereiche herausblenden, die man auf ihre Absorption im HCl untersucht. Gittermessungen im langwelligen Ultrarot sind in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern ausgeführt worden. An erster Stelle steht die Arbeit von Rubens[1]) aus dem Jahre 1921. Er untersuchte die Energieverteilung in der Strahlung des Auerbrenners und der Quecksilberdampfbogenlampe und beobachtete eine größere Zahl von tiefen Einsenkungen in den Emissionskurven, die er als Absorptionsstreifen des Wasserdampfes der Zimmerluft deutete. Mit einer etwas anderen Apparatur machte Witt[2]) ähnliche Messungen. Der Zerlegungsgrad der Strahlung war bei beiden ungefähr der gleiche. Die Ausschläge der Empfangsinstrumente waren so gering, daß der Einbau eines Absorptionsrohres mit Quarzfenstern zur Aufnahme des HCl kaum meßbare Intensitäten mehr ergeben hätte. Mir stand die Apparatur von Rubens zur Verfügung, und ich mußte daher einige kleine Neuerungen einführen, um die Absorptionsstreifen des HCl-Gases im Gebiet von 40 bis 100 μ ausmessen zu können.

1. Die Fenster des Absorptionsrohres. Eine wesentliche Schwierigkeit lag in den Verschlußfenstern des Absorptionsrohres. Das einzige Material, das als leidlich strahlungsdurchlässig im Gebiet von 40 bis 100 μ bekannt ist, ist der kristalline Quarz, die Durchlässigkeit einer 0,5 mm dicken Quarzplatte beträgt beispielsweise 61 Proz. für eine Strahlung von 52 μ. Durch die beiden Verschlußplatten des Absorptionsrohres gehen also zwei Drittel der Strahlung verloren im Spektralbereich von 50 μ. Für längere Wellen werden die Verhältnisse etwas günstiger, für kürzere wesentlich schlechter. Ich wurde nun durch eine Notiz in dem kleinen Buch von Angerer, Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen, Vieweg 1924, auf die von Trenktrog[3]) aus-

[1]) Rubens, Berl. Ber. 1921, S. 8.
[2]) Holjer Witt, ZS. f. Phys. 28, 236, 1924.
[3]) Trenktrog, Dissertation Kiel 1923.

gearbeitete Methode aufmerksam, die in der Herstellung sehr dünner Membranen aus Zaponlack besteht. Gießt man wenige Tropfen Zaponlack auf eine Wasserfläche, so verteilt sich der Lack augenblicklich wie ein Öltropfen auf der Flüssigkeit, das Lösungsmittel des Lackes verdunstet in kurzer Zeit und man kann mit Hilfe eines Drahtringes eine dünne, sehr feste Membran aus Celluloid abheben. Es ist leicht, Dicken in der Größenordnung weniger Zehntel μ zu erreichen, wobei die Häutchen lebhafte Interferenzfarben zeigen. Durch Variation der aufgebrachten Lackmenge und der zur Verfügung gestellten Flüssigkeitsoberfläche kann man innerhalb weiterer Grenzen dickere und dünnere Membranen herstellen. Eine Membran, die schon für sichtbares Licht Interferenzfarben niedriger Ordnung besitzt, zeigt für das hundertmal langwelligere Ultrarot die unter dem Namen „Schwarzer Fleck" bei Seifenwasserhäuten bekannte Erscheinung. Nicht nur die Absorption ist verschwindend klein, sondern auch die Verluste durch Reflexion sind fast Null. Ich habe an solchen Membranen, die die Interferenzfarben erster Ordnung zeigten, Durchlässigkeiten von 99 Proz. für Strahlen von 33 μ beobachtet. Die Häutchen stellen also in dieser Hinsicht ein ideales Material vor. Als das Absorptionsrohr mit ihnen verschlossen und mit sorgfältig getrocknetem HCl-Gas gefüllt wurde, ergab sich eine unerwartete Schwierigkeit. Die Häutchen beschlugen auf der Innenseite, wo das trockene Gas war, augenblicklich mit feinsten Flüssigkeitströpfchen, die nach einiger Zeit zu dicken Tropfen anwuchsen. Da die Flüssigkeit offenbar nur von außen kommen konnte, brachte ich an den Rohrenden Doppelfenster aus derartigen Membranen an und spülte den Zwischenranm mit getrockneter Luft. Dann blieben die Häutchen einwandfrei klar.

Diese Doppelfenster bewährten sich auch insofern, als es Schwierigkeiten machte, die Häutchen im strengem Sinne gasdicht herzustellen. Diffundierte etwas Gas durch die Membran, so wurde es von dem trockenen Luftstrom im Doppelfenster weggespült. Natürlich wurde Vorsorge getroffen, daß die Häutchen keinen starken Druckschwankungen unterworfen wurden. Das Absorptionsrohr war 12 cm lang, der Zwischenraum zwischen den Doppelfenstern betrug etwa je 1 cm. In Anpassung an den divergierenden Strahlenkegel wiesen die Fenster auf der einen Seite 4 cm, auf der andern 6 cm Durchmesser auf.

2. Einbau der Apparatur in trockene Luft: Der Wasserdampf der Zimmerluft besitzt in dem in Betracht kommenden Gebiet starke und zahlreiche Absorptionsbanden. Die Intensität der Strahlung nimmt daher mit wachsender Wellenlänge nicht stetig ab, sondern hat überall

innerhalb kleiner Wellenlängenbereiche stärkste Intensitätsschwankungen (vergleiche die Kurven in der zitierten Arbeit von Rubens). Bringt man nun ein weiteres absorbierendes Gas in den Strahlengang, so hat man Schwierigkeiten, die genaue Lage der neu hinzukommenden Absorptionsmaxima auszumessen. Ich mußte deshalb die ganze Apparatur in einen großen, möglichst luftdichten Blechkasten einbauen und die Luft mit reichlichen Quantitäten P_2O_5 trocknen. Der als Strahlungsquelle benutzte Auerstrumpf mußte außerhalb bleiben. Seine Strahlung durchlief eine Strecke von etwa 5 cm Zimmerluft, bis sie durch ein großes Fenster aus Zaponlackmembran in den Trockenkasten gelangte. Das als Empfangsinstrument benutzte Mikroradiometer stand auf einer Juliusschen Aufhängung. Die Drähte der Aufhängung waren in Messingröhren gefaßt und mit in den trockenen Luftraum einbezogen. Die Trocknung der Luft hatte in ausreichendem Maße den erwarteten Erfolg, die spektrale Intensitätsverteilung der Strahlung gleichmäßiger zu machen, doch gelang es nicht, die Absorptionsstellen des Wasserdampfes gänzlich zum Verschwinden zu bringen. Aber nicht nur an den Stellen, die sich von vornherein als Wasserdampfabsorptionsmaxima zu erkennen gaben, stieg die Intensität der Strahlung durch die Trocknung, sondern es ergaben sich ganz allgemein größere Ausschläge beim Empfangsinstrument, durchschnittlich bei trockener Luft 2- bis 3 mal so große als bei gewöhnlicher Zimmerluft.

3. Das Empfangsinstrument. Als Empfangsinstrument wurde ein Mikroradiometer normaler Bauart benutzt. Es gab etwa 1100 mm Ausschlag bei 5 m Skalenabstand und 5 m Abstand einer Hefnerkerze. Es ist also ungefähr viermal empfindlicher als das von Rubens bei den Gittermessungen benutzte Instrument. Die Empfindlichkeitssteigerung habe ich durch Einsetzen eines dünneren Quarzfadens und entsprechende Vergrößerung der Ausschlagsdauer auf 24 Sekunden erreicht.

Anmerkung: Bei manchen Messungen empfand ich die Benutzung einer beweglichen Skale (Wandelskale) als sehr bequem. Eine lange Schraubenspindel von 0,5 mm Steigung wird vermittelst Zahnrädern durch einen Elektromotor in beliebig langsame Umdrehung versetzt. Auf der Spindel verschiebt sich dadurch eine Mutter und diese nimmt die seitlich verschiebbare Skale mit. Vom Beobachtungstisch aus wird der Motor so einreguliert, daß durch die langsame Verschiebung der Skale genau oder sehr nahezu die konstante Nullpunktswanderung des Mikroradiometers kompensiert wird. Besonders sehr kleine Ausschläge sind mit dieser Vorrichtung angenehmer zu beobachten.

4. Die Beseitigung kurzwelliger Strahlung. Zur Zerlegung der Strahlung wurden Rubenssche Drahtgitter benutzt. Bei ihnen ist

es wesentlich, daß man kurzwellige Strahlungsanteile möglichst vorher ausfiltert, weil die sichtbare Strahlung und das kurzwellige Ultrarot an den Drähten nach Art von Zylinderspiegeln reflektiert wird und dadurch in merklicher Intensität in Richtungen gelangen kann, in denen das Spektrum erster Ordnung der langen Wellen liegt. Die kurzwellige Strahlung, um die es sich hier handelt, ist der Wellenlängenbereich vom Sichtbaren bis etwa 5 μ. Längere Strahlen (von 5 bis 30 μ) werden durch das Quarzfenster des Mikroradiometers nicht hindurchgelassen, können also nicht stören. Zu dieser Vorzerlegung benutzte Rubens entweder eine einzelne Reststrahlenplatte oder die Quarzlinsenmethode (mit nur einer Linse). Ich habe statt dessen Rußfilter angewandt. Ruß besitzt die Eigentümlichkeit, langwellige Strahlung gut, kurzwellige sehr schlecht hindurchzulassen. Für eine Rußschichtdicke von 34,2 mg Ruß pro Quadratdezimeter geben Rubens und Hoffmann[1]) folgende Zahlen an: Durchlässigkeit 0,0 Proz. für 0,9 μ, 1,8 Proz. für 4,4 μ, 50,7 Proz. für 52 μ und 67,7 Proz. für 92 μ. Rubens hat diese Eigenschaft auch schon zur Filterung von Strahlen benutzt, indem er Spiegel auf der Oberfläche berußte. Statt dessen habe ich Zaponlackmembranen berußt und so sehr handliche Filter gewonnen. Die benutzten Schichtdicken entsprechen ungefähr den in obigem Beispiel von Rubens und Hoffmann angegebenen Zahlen. Bei Benutzung dieser Filter kann man den Strahlengang der Anordnung visuell genau einjustieren, und erst nachdem dies geschehen, bringt man das Rußfilter dazwischen. An Selektivität kommen diese Rußfilter der Wirkung einer Reststrahlenplatte mindestens gleich und haben außerdem den Vorteil, keine weiteren Ungleichmäßigkeiten in die spektrale Energieverteilung der langwelligen Strahlung hereinzubringen, wie es Reststrahlenplatten mit ihrem schmalen Reflexionsmaximum tun. Der Quarzlinsenmethode, auch bei Verwendung von nur einer Linse dürften sie im Gebiet von 40 bis 100 μ durch größere Durchlässigkeit überlegen sein.

Was die Herstellung der Rußfilter betrifft, so gelang mir die Kaltberußung der Zaponlackmembranen nicht. Die Rußschicht haftete nicht. Dagegen ließ sich eine Berußung der Membranen direkt in einer Terpentinflamme nach folgendem Verfahren durchführen: Nachdem die Membran auf der Wasseroberfläche in normaler Weise enstanden ist, wird sie nicht mit einem Drahtring, sondern auf einer runden Glasplatte (etwa 7 cm Durchmesser) von unten aus dem Wasser geboben. Die Glasplatte soll

[1]) Rubens und Hoffmann, Berl. Ber. 1922, S. 434.

etwas kleiner als die Membran sein. Es bleibt dann zwischen Membran und Glasplatte eine dünne Wasserschicht. In diesem Zustande kann man die Membran mit Vorsicht für einige Zeit direkt in die Flamme zum Berußen halten, da die Wärme sofort in das Wasser abgeleitet wird. Darauf wird die Membran auf einen Messingring aufgespannt, der von einem etwa 4 cm weiten Messingrohr abgeschnitten ist. Man fettet dazu den Messingring etwas ein und setzt ihn auf die berußte Membran. Die Membran klebt dann an dem Messing fest und läßt sich von der Glasplatte seitlich abschieben. Ist die Membran am Glase angeklebt, so ist das ein Zeichen für eine zu lang dauernde Berußung.

Der sonstige Aufbau der Apparatur ist aus der nebenstehenden Figur 1 zu ersehen. *A* ist der Auerstrumpf (Stehlicht) als Strahlungs-

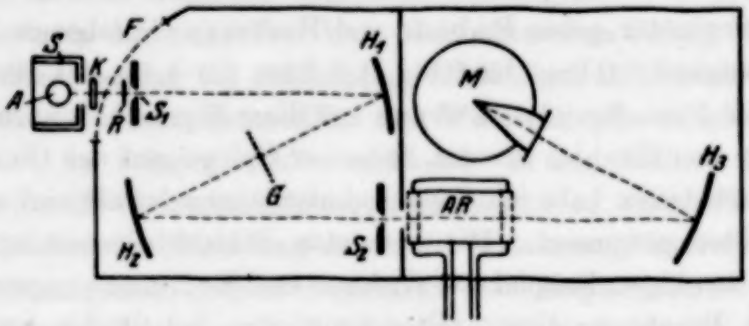


Fig. 1.

quelle, *S* ein doppelwandiger Blechschirm, *K* eine pneumatisch betriebene Fallklappe zum Unterbrechen der Strahlung, und zwar war es eine Steinsalzklappe mit Kompensationsgitter [1]). Es folgt das Fenster *F* aus Zaponlackmembran, durch das die Strahlung in den großen Trockenkasten eintritt. *R* ist das Rußfilter, S_1 der Spektrometerspalt, H_1 und H_2 sind die beiden Hohlspiegel des Spektrometers von 44 cm Brennweite und 10 cm Durchmesser. Als Gitter *G* benutzte ich für den Bereich von 40 bis 70 μ ein bereits von Rubens benutztes Kupferdrahtgitter von 0,3997 mm Gitterkonstante, für den Bereich 70 bis 100 μ ein entsprechendes Gitter von 0,7998 mm Gitterkonstante. Die Fläche der Gitter betrug 8 $\times$ 8 cm, die Drahtdicke war sehr angenähert gleich der halben Gitterkonstanten, so daß die Spektra gerader Ordnung ausfielen. S_2 ist der Spalt, der aus dem in seiner Ebene entstehenden Spektrum die nahezu monochromatische Strahlung ausblendet. Die Breite der Spalte betrug bei allen Messungen 2,5 mm. Zur Einstellung auf die

[1]) Vgl. Czerny, ZS. f. Phys. **16**, 330, 1923.

verschiedenen Wellenlängen war der Spektrometerarm, der S_1 und H_1 trägt, drehbar. Einer Drehung um 20′ entspricht eine Verschiebung des Spektrums um eine Spaltbreite. Auf dem beweglichen Arm ist die Strahlungsquelle und die pneumatische Klappe montiert. Die Drehung des Spetrometerarmes wurde an einem Teilkreis abgelesen, der in $^1/_3$ Grad geteilt war und mittels Nonius Ablesungen auf $^1/_2$′ erlaubte. Im Strahlengang folgt dann weiter das Absorptionsrohr AR mit einer Zu- und Ableitung für das HCl-Gas und einer Zu- und Ableitung für die trockene Spülluft des Doppelfensters. Der Hohlspiegel H_3 wirft die Strahlung in das Mikroradiometer M, das mit einer 0,4 mm dicken Platte aus natürlichem Quarz (senkrecht zur Achse geschnitten) verschlossen ist. Das vom Hohlspiegel H_3 entworfene Bild des Spaltes S_2 war etwas breiter als das Thermoelement. Es kam also hauptsächlich die durch die Mitte des Spaltes gehende Strahlung zur Wirkung. Das HCl-Gas wurde durch Eintropfen von reinster konzentrierter Salzsäure in konzentrierte Schwefelsäure hergestellt. Das Gas ensteht so von vornherein in trockener Form. Um mit Sicherheit noch etwaige Wasserdampfreste zu beseitigen, wurde es durch ein horizontal liegendes Rohr geleitet, das zur Hälfte mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt war. Es sind während der Messungen keine Erscheinungen aufgetreten, die auf störende Verunreinigungen des Gases hingedeutet hätten.

Die Messungen wurden in der Weise durchgeführt, daß jeder Absorptionstreifen einzeln für sich durchgemessen wurde, und zwar sowohl in dem nach links, wie in dem nach rechts abgelenkten Spektrum erster Ordnung. Zuerst wurde der betreffende Spektralbereich hin und zurück durchmessen mit HCl-Füllung des Absorptionsrohres, daran anschließend mit Luftfüllung. Durch Division je zweier zusammengehöriger Werte wurde die prozentische Durchlässigkeit des HCl-Gases bestimmt, die Durchlässigkeitskurve aufgezeichnet und graphisch die Stelle geringster Durchlässigkeit ermittelt. Durch Mittelbildung aus mehreren solchen Beobachtungen wurde die Stelle maximaler Absorption festgelegt. Die einzelnen Meßpunkte wurden in 5′ Abstand gewählt. Das ist ziemlich dicht, wenn man berücksichtigt, daß bei einer Drehung des Spektrometers um 20′ sich erst eine Verschiebung des Spektrums um eine volle Spaltbreite ergab. Der Einfluß der Spaltbreite wird noch später ausführlich besprochen. Die Absorption des HCl ist, je langwelliger der Absorptionsstreifen, um so stärker (wenigstens in dem untersuchten Gebiet). Für die kurzwelligsten Streifen mußte daher das Absorptionsrohr möglichst vollständig gefüllt werden, um Absorptionen von der Größenordnung

30 bis 50 Proz. zu geben, bei den langwelligsten Streifen genügte aber eine teilweise Füllung, um Absorptionen bis zu 80 Proz. zu erreichen.

Die spektrale Intensitätsverteilung bei Luftfüllung des Absorptionsrohres ist in den untenstehenden Figuren 2 und 3 zu einer Übersicht zusammengestellt. Figur 2 gibt die Messungen mit dem feineren, Figur 3 die Messungen mit dem gröberen Gitter. Als Abszissen sind die Winkel eingetragen, um die die Strahlung abgebeugt ist. Die Ordinaten geben

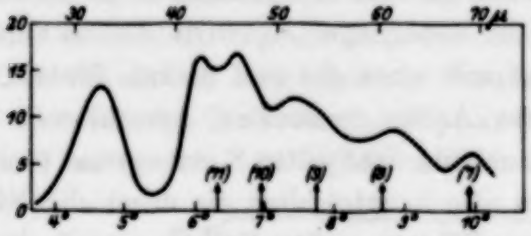


Fig. 2.

Fig. 3.

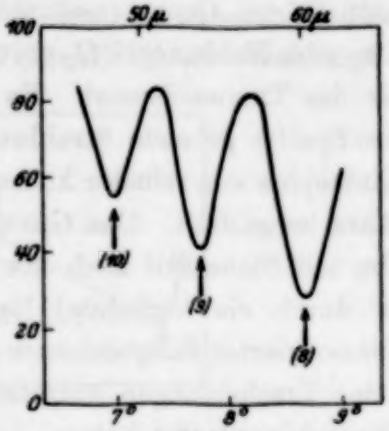


Fig. 4.

die Ausschläge des Mikroradiometers in Millimetern. Außerdem sind auf der Abszissenachse durch Pfeile die Stellen markiert, an denen die Absorptionsmaxima des HCl auftraten.

Das gröbere Gitter gab nur die halbe Dispersion des feineren, infolgedessen nahezu doppelt so große Ausschläge. Diese Ausschläge wurden aber wieder etwa auf die Hälfte dadurch reduziert, daß bei den Messungen mit diesem Gitter noch eine 0,8 mm dicke Platte aus natürlichem Quarz eingeschaltet wurde, die dünn berußt war. Die Intensitäten der langwelligen Strahlung sind nämlich sehr gering, und es bestand daher die Gefahr, daß doch Spuren des Spektrums zweiter Ordnung oder jenseits von 90 μ das Spektrum dritter Ordnung die Strahlung verunreinigte. Diese Gefahr sollte durch das Einschalten von mehr Quarz verringert werden.

Die Kurven zeigen deutlich noch die Einsenkungen, die von Wasserdampfresten herrühren. Sehr auffällig ist die tiefe Einsenkung bei etwa 38 μ. Ich habe einige Versuche gemacht, die Ursache dieses Minimums aufzufinden, bin aber zu keinem klaren Resultat gekommen. Ich habe

deshalb die Angelegenheit zunächst auf sich beruhen lassen. Leider verhinderte dieses Minimum die Aufnahme von HCl-Absorptionsstreifen im Gebiet von 30 bis 40 μ.

Anmerkung. Dieses Minimum scheint auch von Rubens beobachtet worden zu sein, als er nach Reststrahlen in diesem Gebiet suchte. Er schreibt in der Arbeit „Berliner Berichte" 1919, S. 199: „Reststrahlen von Arragonit. Mittlere Wellenlänge 39 μ. Die Reststrahlen ... waren, wie ihre Zerlegung im Gitterspektrum erkennen ließ, ziemlich inhomogen und zeigten zwei Maxima, ein schwächeres bei 35, ein stärkeres bei 41 μ. Ob diese Zweiteilung durch einen Absorptionsstreifen des Wasserdampfes oder durch die selektive Reflexion des Arragonits hervorgerufen wird, konnte nicht festgestellt werden."

In Fig. 4 ist als Beispiel die Durchlässigkeitskurve des HCl in der Gegend der Absorptionsmaxima 8, 9, 10 dargestellt. Die Kurve soll nur veranschaulichen, inwieweit sich bei den Messungen deutliche Minima ergaben. Dagegen kann infolge der relativ großen Breite der Spektrometerspalte über die Intensität der Absorption oder die Breite der Streifen aus der Figur nichts Exaktes entnommen werden.

Messungsergebnisse und Diskussion der Fehler. Die Messungen ergaben im Gebiet von 42 bis 100 μ an den in Tabelle 2 aufgeführten Stellen Absorptionsmaxima des gasförmigen HCl. Es ist ein System von nahezu äquidistant liegenden Absorptionsstreifen, in Wellenzahlen ν gemessen. Eine geringe Neigung der $\Delta\nu$, mit wachsendem m

Tabelle 2.

m	λ	ν	$\Delta\nu$
11	44,15 μ	226,50 1/cm	
			20,26
10	48,49	206,24	
			20,47
9	53,83	185,77	
			20,20
8	60,40	165,57	
			20,54
7	68,95	145,03	
			20,73
6	80,45	124,30	
5	(96,0)	(104,1)	

abzunehmen, dürfte reell sein und läßt sich auch vom theoretischen Standpunkte aus leicht verstehen.

Was die Genauigkeit der angegebenen Zahlen betrifft, so sind sie zunächst mit zufälligen Fehlern behaftet, die letzten Endes von der Unsicherheit der Messung des Mikroradiometerausschlages herrühren. Aus den Schwankungen, die bei Wiederholung der Messungen auftraten, läßt sich der Einfluß dieser zufälligen Fehler auf $\pm$ 0,2 Proz. im ungünstigsten Falle schätzen. Nur die in der Tabelle eingeklammerten Werte für den langwelligsten Absorptionsstreifen dürften eine geringere Genauigkeit aufweisen (etwa $\pm$ 1 Proz.), bedingt durch gar zu geringe Strahlungs-

intensität in diesem Wellenbereich. Diese Zahlen wurden bei den folgenden theoretischen Betrachtungen nicht mit benutzt.

Außer diesen zufälligen Fehlern können aber die Angaben bei einzelnen Absorptionsstreifen noch in einer mehr systematischen Weise verfälscht sein durch den Einfluß der endlichen Breite der Spektrometerspalte und der ungleichen Verteilung der Strahlungsintensität im Grundspektrum. Es sei von vornherein bemerkt, daß dieser Einfluß nur gering sein kann, sonst würden nicht die Schwankungen der $\Delta\nu$-Werte innerhalb der Grenzen der zufälligen Fehler liegen, obgleich das Grundspektrum sehr verschiedene Gestalt bei den einzelnen Absorptionsstreifen aufweist. Doch möchte ich auf diesen Punkt noch etwas näher eingehen, weil die große Spaltweite, die etwa ein Drittel des Abstandes zweier Absorptionsstreifen betrug, doch Bedenken erregen könnte.

Es werde die spektrale Energieverteilung bei Luftfüllung des Absorptionsrohres als Grundspektrum, bei HCl-Füllung als Absorptionsspektrum bezeichnet, ferner soll die Energieverteilung, die man bei unendlich schmalem Spektrometerspalt erhalten würde, als „wahres" Spektrum bezeichnet werden, im Gegensatz zum „beobachteten" Spektrum bei Spektrometerspalten endlicher Breite. Man wird annehmen dürfen, daß in erster Näherung ein einzelner Absorptionsstreifen des HCl beiderseits der Stelle maximaler Absorption symmetrisch aufgebaut ist. Wenn nun das Grundspektrum zufällig an derselben Stelle ein symmetrisch gebautes Maximum oder Minimum besitzt, so wird im Absorptionsspektrum ebenfalls ein symmetrisch gestaltetes Minimum auftreten. Man sieht ohne weiteres, daß in diesem Falle das Minimum im „wahren" und im „beobachteten" Spektrum an gleicher Stelle liegen muß. Infolge der Symmetrie fehlt ein hinreichender Grund für eine einseitige Verschiebung. Dieser spezielle Fall liegt angenähert vor bei den Absorptionsstreifen 11, 7 und 6, wie ein Blick auf Fig. 2 und 3 zeigt. Bei den anderen Absorptionsstreifen, wo das Grundspektrum einen einseitigen Abfall aufweist, muß das Absorptionsspektrum an den Stellen maximaler Absorption Unsymmetrien aufweisen, die zu scheinbaren Verlagerungen des Absorptionsmaximums führen. Es sei $f_1(x)$ die Intensitätsverteilung im wahren Grundspektrum und $f_2(x) = D(x) \cdot f_1(x)$ die Intensitätsverteilung im wahren Absorptionsspektrum. $D(x)$ ist also die prozentische Durchlässigkeit des Gases. Bildet man $\frac{f_2(x)}{f_1(x)}$, so ist dieser Ausruck gleich $D(x)$ und besitzt daher an der gleichen Stelle sein Minimum, wie $D(x)$. Ferner sei $F_1(x)$ die Intensitätsverteilung im beobachteten Grundspektrum

(also bei endlicher Spaltbreite) und $F_2(x)$ die Intensitätsverteilung im beobachteten Absorptionsspektrum. Es ist dann die Frage, ob $\frac{F_2(x)}{F_1(x)}$ an der gleichen Stelle ein Minimum besitzt, wie $\frac{f_2(x)}{f_1(x)} = D(x)$. Der Zusammenhang zwischen einer wahren Intensitätsverteilung $f(x)$ und einer beobachteten Intensitätsverteilung $F(x)$ ist nach Runge[1]) allgemein gegeben durch das Integral

$$F(x) = \int_0^a \frac{a-v}{a}[f(x+v) + f(x-v)]\,dv$$

(a ist die Spaltbreite, v eine Integrationsvariable). Runge hat auch eine Formel angegeben, um aus der beobachteten Intensitätsverteilung $F(x)$ die wahre Verteilung $f(x)$ zu berechnen. Bei dem Versuch, die Rungesche Reihenentwicklung auf die vorliegenden Messungen anzuwenden, ergab sich, daß die Reihen infolge der großen benutzten Spaltbreite zu schlecht konvergieren. Doch erhält man auf folgendem umgekehrten Wege ein ungefähres Maß für die etwaigen Verschiebungen der Minima:

Ich nehme stark vereinfachte Verhältnisse an und setze

$$f_1(x) = A + Bx,$$

das wahre Grundspektrum soll also in dem in Betracht gezogenen Bereich linear abfallen und dadurch Veranlassung zu einseitigen Verschiebungen geben. Ferner sei

$$f_2(x) = [M + N(x-x_0)^2](A + Bx).$$

Die Durchlässigkeit ist also in der Form

$$D(x) = M + N(x-x_0)^2$$

angenommen mit einem Minimum für $x = x_0$. Setzt man diese spezielle Funktion in obiges Integral ein, so erhält man nach Ausführung der Integration für das beobachtete Spektrum

$$F_1(x) = a(A + Bx)$$

$$F_2(x) = a[M + N(x-x_0)^2](A + Bx) + N\frac{a^3}{6}(A + Bx) + N\frac{a^3}{6}2B(x-x_0),$$

daraus ergibt sich

$$\frac{F_2(x)}{F_1(x)} = M + N(x-x_0)^2 + N\frac{a^2}{6} + N\frac{a^2}{6}\frac{2B(x-x_0)}{A+Bx}.$$

---

[1]) Runge, ZS. f. Math. und Phys. **42**, 205, 1897, und Paschen, Wied. Ann. **60**, 712, 1897.

Das Minimum von $\frac{F_2(x)}{F_1(x)}$ liegt bei

$$x = x_0 - \frac{\frac{a^2}{6} B(A + Bx_0)}{[(A + Bx_0) + B(x - x_0)]^2}.$$

Vernachlässigt man im Nenner $B(x - x_0)$ gegen $A + Bx_0$, so erhält man

$$x = x_0 - \frac{a^2}{6} \frac{B}{A + Bx_0},$$

$$x = x_0 - \frac{a^2}{6} \frac{F_1'(x_0)}{F_1(x_0)}.$$

Aus dieser Formel folgt, daß man unter den angenommenen Verhältnissen das Minimum um

$$-\frac{a^2}{6} \frac{F_1'(x_0)}{F_1(x_0)}$$

verschoben findet. An der Formel ist erstens bemerkenswert, daß die Konstanten M und N, die die Intensität des Absorptionsstreifens bestimmen, herausgefallen sind. Verschieden starke Gasfüllungen des Absorptionsrohres werden also unter diesen Umständen zu keinen systematischen Fehlern Veranlassung geben. Ferner ergibt die Formel, daß die Verschiebung äußerst gering ist im Vergleich zur Breite des Spektrometerspaltes. Wenn man z. B. in die Formel die Werte einführt, die das Grundspektrum an der Stelle des Absorptionsstreifens 9 besitzt, so kommt man auf eine Verschiebung von etwa 0,43′ bei einer Spaltbreite von 20′. Der ν-Wert des Absorptionsstreifens wäre also um etwa 0,1 Proz. zu korrigieren. Das liegt schon innerhalb der zufälligen Meßfehler. Das Wesentliche an der Formel scheint mir zu sein, daß sie qualitativ zeigt, daß die systematischen Fehler trotz der großen Spaltbreite gering bleiben. Heikler ist es, wenn man mit Hilfe der Formel wirkliche Korrekturwerte berechnen will, weil die Formel unter zu sehr schematisierten Annahmen abgeleitet ist. Wenn ich es im folgenden trotzdem tue, so geschieht es nur, weil ich annehme, daß die Korrektur die Werte wenigstens im richtigen Sinne ändert, und weil sie andererseits von unbedenklicher Kleinheit ist, da sie innerhalb der zufälligen Meßfehler liegt. Es ergab sich mir, daß an den Wellenzahlen der Absorptionsstreifen 10, 9 und 8 die Korrekturen + 0,28, + 0,18, und — 0,13 anzubringen sind. Diese Werte habe ich noch einmal halbiert, weil bei der Abbildung des Spaltes S_2 durch den Hohlspiegel H_3 auf das Thermoelement des Mikroradiometers das Spaltbild etwas größer als das Thermo-

element war, so daß die wirksame Spaltbreite des zweiten Spaltes etwas kleiner anzusetzen ist. Mit den Korrekturen von + 0,14, + 0,09 und — 0,06 ergeben sich also die in der Tabelle 3 aufgeführten Wellenzahlen.

Tabelle 3.

m	ν	$\Delta\nu$
11	226,50 1/cm	
		20,12
10	206,38	
		20,52
9	185,86	
		20,23
8	165,63	
		20,60
7	145,03	
		20,73
6	124,30	
5	(104,1)	

Wenn sich so herausstellt, daß die große Spaltbreite nur geringen Einfluß auf die Bestimmung der Lage der Absorptionsmaxima hat, so ist dagegen der Einfluß auf die Form der Absorptionsstreifen um so größer. Es ist daher nicht möglich, aus den vorliegenden Messungen quantitative Angaben über das Absorptionsvermögen des Gases zu entnehmen oder die interessante Frage nach der Breite der Absorptionsstreifen zu beantworten.

Diskussion der Messungen nach der Bandentheorie: Die Messungen lassen sich durch folgende Gleichung mit zwei empirisch be-

Tabelle 4.

m	ν berechnet	ν beobachtet	Differenz
1	20,79		
2	41,58		
3	62,37		
4	83,15		
5	103,77	(104,1)	(+ 0,33)
6	124,41	124,30	— 0,11
7	145,00	145,03	+ 0,03
8	165,51	165,63	+ 0,12
9	185,95	185,86	— 0,09
10	206,30	206,38	+ 0,08
11	226,55	226,50	+ 0,05

stimmten Konstanten innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen von $\pm$ 0,2 Proz. darstellen

$$\nu = 20{,}794\, m - 0{,}00164\, m^3 \qquad m = 1, 2, 3 \ldots$$

(vgl. Fig. 5). Das lineare Glied überwiegt also bei weitem und ergibt ein nahezu konstantes $\Delta\nu$. Das kubische Glied beträgt für $m = 10$

noch nicht 1 Proz. Die spezielle Form der obigen Darstellung mit einem linearen und einem kubischen Gliede ist der Bandentheorie entnommen.

Nach der Theorie ist die Energie W_{rot} eines HCl-Moleküls, das um eine Achse senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Kerne eine reine Rotationsbewegung ausführt, gegeben durch die Formel

$$W_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 J_0} m^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 J_0} u^2 m^4$$

$$W_{rot} = h B_0 m^2 - h B_0 u^2 m^4,$$

hierbei bedeutet m die Quantenzahl und J_0 das Trägheitsmoment des Moleküls im rotationslosen Zustande. Das Glied mit m^4 berücksichtigt die geringfügige Deformation des Moleküls, die bei höheren Rotationszuständen durch die Zentrifugalkraft auftritt. Die Konstante u ist gegeben durch die Beziehung

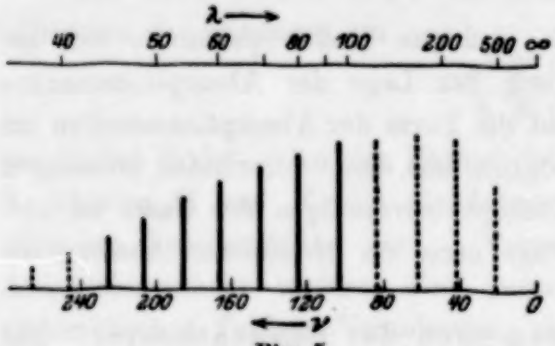


Fig. 5.

$$u = \frac{h}{4\pi^2 J_0} \frac{1}{\nu_0},$$

wobei ν_0 die Grundfrequenz der Kernschwingung des Moleküls ist. Je starrer die Verbindung der beiden Kerne im Molekül ist, um so größer wird die Kernschwingungsfrequenz ν_0 sein, entsprechend u um so kleiner, was damit im Einklang steht, daß dann die Deformation durch die Zentrifugalkraft um so geringer sein wird. u^2 ist beim HCl von der Größenordnung 10^{-4}.

Nach der Bohrschen Frequenzbedingung ergeben sich die Frequenzen

$$\nu = \frac{W_{(m+1)} - W_{(m)}}{h} = 2 B_0 (m + \tfrac{1}{2}) - B_0 u^2 [(m+1)^4 - m^4].$$

Sieht man zunächst von dem sehr kleinen zweiten Gliede ab, so kann man die Gleichung in der Form

$$\nu = (\Delta\nu)(m + \tfrac{1}{2})$$

schreiben, wo $\Delta\nu$ die Schwingungsdifferenz zweier aufeinander folgender Absorptionsstreifen ist. Gibt man hier der Quantenzahl m die ganzzahligen Werte $m = 1, 2, 3 \ldots$, so überzeugt man sich leicht, daß die Formel mit den Messungen gänzlich unvereinbar ist. Die Unstimmigkeit wird besonders augenfällig, wenn man in die Gleichung mit einem

$\Delta\nu$-Wert von 20,5 eingeht, wie er sich ungefähr als Mittel aus den Messungen ergibt. Man erhält dann für $m = 4, 5, 6 \ldots$ die Wellenzahlen 92, 113, 133, 154, 174, 195, 215, 236. Diese Wellenzahlen liegen ziemlich genau in der Mitte zwischen je zwei beobachteten, zeigen also die größtmögliche Abweichung. Entschließt man sich dagegen, in der Gleichung für m halbzahlige Werte einzuführen, so erhält man für $m = \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{13}{2} \ldots$ die Wellenzahlen 103, 123, 144, 164, 185, 205, 226 und diese sind in sehr naher Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die volle Übereinstimmung ergibt sich erst durch Berücksichtigung des kubischen Gliedes.

Die Einführung der halbzahligen m-Werte kommt darauf hinaus, daß man $m = m^* - \frac{1}{2}$ setzt und m^* dann die Reihe der ganzen Zahlen 1, 2, 3 ... durchlaufen läßt. Tut man dies in den obigen Formeln, so erhält man

$$W_{\text{rot}} = h B_0 (m^* - \tfrac{1}{2})^2 - h u^2 B_0 (m^* - \tfrac{1}{2})^4$$

$$\nu = \frac{W(m^* + 1) - W(m^*)}{h} = 2 B_0 m^* - u^2 B_0 (4 m^{*3} + m^*).$$

Diese Darstellung wurde als Grundlage für die obige Formel mit empirisch bestimmten Koeffizienten genommen. Aus den empirischen Koeffizienten berechnet sich

$$B_0 = 10{,}397 \qquad u^2 = 0{,}396 \cdot 10^{-4}$$

und es wird [1])

$$W_{\text{rot}} = hc \cdot 10{,}397 (m^* - \tfrac{1}{2})^2 - h \cdot 0{,}396 \cdot 10^{-4} \cdot c \cdot 10{,}397 (m^* - \tfrac{1}{2})^4$$

$$m^* = 1, 2, 3 \ldots$$

Die Einführung halbzahliger Quantenzahlen beim Rotator ist an sich nichts Neues. Sie dürfte zum erstenmal von Einstein [2]) vorgeschlagen sein gelegentlich der Frage der Null-Linie bei den Rotationsschwingungsspektren. Sie ist dann vor allem von Kratzer [3]) bei der Diskussion von Banden im sichtbaren Gebiet als zweckmäßig befunden worden, doch dürfte das vorliegende Zahlenmaterial den direktesten Beweis für ihre Notwendigkeit darstellen. Vom theoretischen Standpunkt aus haben sich besonders Kratzer [4]) und Kramers und Pauli [5])

[1]) Die Lichtgeschwindigkeit c muß hier als Faktor eingeführt werden, weil B_0 aus den Wellenzahlen berechnet ist, während es eigentlich aus den Frequenzen, die c-mal größer sind, berechnet werden muß.

[2]) Vgl. Reiche, ZS. f. Phys. **1**, 293, 1920.

[3]) Kratzer, Münch. Ber. 1922, S. 107.

[4]) Derselbe, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

[5]) Kramers und Pauli, ZS. f. Phys. **13**, 351, 1923. Vgl. auch Born, Vorlesungen über Atom-Mechanik. Berlin, Springer, 1925.

mit der Bedeutung der halbzahligen Laufzahlen befaßt und gezeigt, daß man sie verstehen kann, wenn man beim Molekül nicht bloß den Drehimpuls der beiden Kerne berücksichtigt, sondern auch noch den Drehimpuls der Elektronen in Betracht zieht. Kratzer macht dabei die Annahme, daß das resultierende Drehimpulsmoment aller Elektronen in der Richtnng mit dem Drehimpulsmoment der Kerne zusammenfällt, und muß diesem Elektronendrehimpuls im Mittel den Wert

$$\frac{1}{2}\,\frac{h}{2\pi},$$

also einen halbquantigen Wert beilegen, um zu obiger Formel mit halbzahligen m-Werten zu gelangen.

Von besonderem Interesse ist nun noch die Vergleichung der vorliegenden Messungen mit den amerikanischen Messungen im Rotations-Schwingungsspektrum. Colby[1]) hat diese Messungen nach der Theorie von Kratzer mit halbzahligen m-Werten dargestellt. Aus den Formeln lassen sich leicht die Schwingungszahlen des Rotationsspektrums ableiten, und zwar erhält man

$$\nu = 20{,}900\, m - 0{,}00206\, m^3.$$

Die so berechneten Werte sind in der Tabelle 5 aufgeführt. Sie sind um einen konstanten Betrag von 0,61 im Mittel zu groß. Die

Tabelle 5.

m	ν ber.	ν beob.	Differenz
6	124,95	124,30	$+0{,}65 = 0{,}61 + 0{,}04$
7	145,59	145,03	$+0{,}56 = 0{,}61 - 0{,}05$
8	166,15	165,63	$+0{,}52 = 0{,}61 - 0{,}09$
9	186,60	185,86	$+0{,}74 = 0{,}61 + 0{,}13$
10	206,94	206,38	$+0{,}56 = 0{,}61 - 0{,}05$
11	227,16	226,50	$+0{,}66 = 0{,}61 + 0{,}04$

Konstanz dieser Abweichung ist so gut, daß, wenn man zu obiger Gleichung noch ein Glied $-0{,}61$ hinzufügt, die beobachteten Werte noch etwas besser dargestellt werden als durch die vorher angegebene empirische Gleichung. Mag letzteres auch vielleicht Zufall sein, so liegt jedenfalls hier eine, wenn auch nicht sehr große, doch unverkennbare Unstimmigkeit vor.

[1]) Colby, Astrophys. Journ. **58**, 303, 1923. (Die Amerikaner geben die Wellenzahlen ν um eine Zehnerpotenz größer an, also die Anzahl Wellen pro Dezimeter.)

Noch auf einem etwas anderen Wege läßt sich ein Vergleich des Rotationsspektrums mit dem Rotationsschwingungsspektrum durchführen, nämlich vermittelst des Kombinationsprinzips, worauf Herr Prof. Kratzer die Freundlichkeit hatte, mich aufmerksam zu machen. Das Wesentliche ist dabei, daß von speziellen Einzelheiten der Bandentheorie kaum Gebrauch gemacht wird. Stellt man die Schwingungszahlen durch die Differenz zweier Terme dar, so ist

$$\begin{aligned}
\nu_{\text{rot}}(m-1) &= W_0(m) - W_0(m-1)\\
\nu_{\text{rot}}(m) &= W_0(m+1) - W_0(m)\\
\hline
\nu_{\text{rot}}(m-1) + \nu_{\text{rot}}(m) &= W_0(m+1) - W_0(m-1)\\
\\
\nu^{+}_{\text{osz}}(m-1) &= W_1(m) - W_0(m-1)\\
\nu^{-}_{\text{osz}}(m+1) &= W_1(m) - W_0(m+1)\\
\hline
\nu^{+}_{\text{osz}}(m-1) - \nu^{-}_{\text{osz}}(m+1) &= W_0(m+1) - W_0(m-1)\\
\hline
\nu^{+}_{\text{osz}}(m-1) - \nu^{-}_{\text{osz}}(m+1) &= \nu_{\text{rot}}(m) + \nu_{\text{rot}}(m-1)
\end{aligned}$$

Hierbei bedeutet ν_{rot} eine Wellenzahl des Rotationsspektrums, ν^{+}_{osz} und ν^{-}_{osz} eine Wellenzahl im positiven oder negativen Zweig des Rotationsschwingungsspektrums, $W_1(m)$ einen Energietermwert, der zu einem einquantigen Oszillations- und m-quantigen Rotationszustand gehört, $W_0(m)$ einen Energieterm, der zu einem m-quantigen Rotationszustand gehört ohne angeregte Oszillation. Es ergibt sich so einerseits aus den Messungen von Colby, Meyer und Bronk (l. c.) im Rotationsschwingungsspektrum, andererseits aus den vorliegenden Messungen des Rotationsspektrums folgende Gegenüberstellung:

Tabelle 6.

$\nu^{+}_{\text{osz}}(m-1) - \nu^{-}_{\text{osz}}(m+1)$	$\nu_{\text{rot}}(m) + \nu_{\text{rot}}(m-1)$	Differenz
3059,7 — 2625,2 = 434,5	226,50 + 206,38 = 432,88	+ 1,6
3045,3 — 2652,0 = 393,3	206,38 + 185,86 = 392,24	+ 1,1
3030,9 — 2677,5 = 353,4	185,86 + 165,63 = 351,49	+ 1,9
3014,8 — 2703,1 = 311,7	165,63 + 145,03 = 310,66	+ 1,0
2998,6 — 2727,8 = 270,8	145,03 + 124,30 = 269,33	+ 1,5
	Mittel	+ 1,4

Auch dieser Vergleich zeigt wieder eine nach Vorzeichen und Größe ungefähr gleiche Unstimmigkeit wie der vorige. Doch ist hier klar zu sehen, daß bei dem Vergleich die Messungen des Rotationsschwingungsspektrums in viel höherem Maße bezüglich prozentischer Genauigkeit beansprucht werden als die Messungen im Rotationsspektrum. Die Differenz verschwindet nämlich, wenn man annimmt, daß die ν^{+}_{osz} um

etwa — 0,02 Proz., die ν_{osz}^{-} um + 0,02 Proz. systematisch fehlerhaft sind, dagegen müssen die ν_{rot} um etwa .0,4 Proz. größer angenommen werden, um das gleiche zu erreichen [1]). Wo die wirkliche Ursache der Differenz liegt, das zu entscheiden muß die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein.

Zum Schluß habe ich Herrn Prof. Hettner für seine rege und fördernde Anteilnahme am Verlauf der Arbeit von ihren ersten Anfängen an meinen besten Dank auszusprechen.

Aus dem Physikalischen Institut d. Univers. Berlin, Juli 1925.

---

[1]) Legt man obigem Vergleich die nur wenig abweichenden älteren Messungen von Imes im Rotationsschwingungsspektrum zugrunde, so erhält man für die Differenzen in gleicher Folge wie oben die Zahlen + 2,18, + 2,20, + 1,15, + 2,03, + 1,76, im Mittel also + 1,86.

Zum Nachweis des selektiven Photoeffekts.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl** in Göttingen.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1925.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, mit dem man den selektiven Photoeffekt statt in den üblichen Vakuumzellen in der Grenzschicht zwischen einem Alkalimetall und einem festen, durchsichtigen Isolator nachweisen kann.

§ 1. Den selektiven Photoeffekt der Alkali- und Erdalkalimetalle hat man bisher lediglich in den bekannten hochevakuierten oder mit verdünnten Gasen gefüllten lichtelektrischen Zellen beobachten können. Wir möchten im folgenden kurz eine Anordnung beschreiben, die den selektiven Photoeffekt auch in der Grenzschicht zwischen zwei festen Körpern nachzuweisen gestattet. Die Beobachtungen sind schon März 1922 ausgeführt. Sie galten der Frage, ob Elektronen sich in einem isolieren-

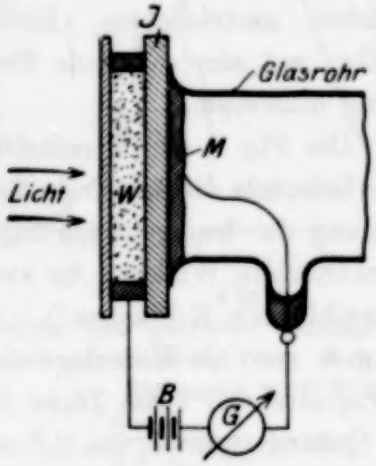


Fig. 1.
Versuchsanordnung zur Beobachtung des Grenzschichtphotoeffekts.

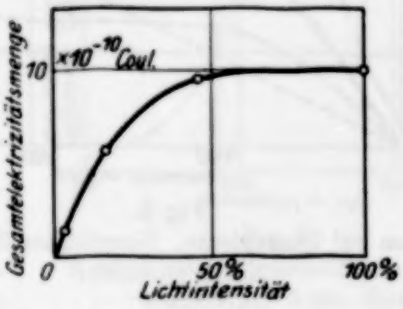


Fig. 2.
Kalium auf Steinsalz; Dicke 8 mm; angelegte Spannung 2000 Volt. Kalium : Kathode. Abszisse bedeutet auffallende Lichtenergie (nicht Intensität) der Wellenlänge 436 mμ; 100 Proz. ∽ 3 . 10−6 cal.

den Kristallgitter weiterbewegen können, wenn ihnen der Durchtritt durch die Oberfläche mit so kleinen Geschwindigkeiten ermöglicht wird, daß im Innern keine Bildung von Sekundärelektronen zu befürchten ist. In der gesuchten Richtung hatten wir keinen Erfolg. Trotzdem möchten wir einen Teil der Beobachtungen heute veröffentlichen, weil sie neuerdings im Zusammenhang mit anderen Fragen der lichtelektrischen Leitung verwertet werden können.

§ 2. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. *J* ist eine isolierende Platte aus NaCl, Quarz, Uviolglas od. dgl. *W* ist eine auf-

gekittete durchsichtige Wasserelektrode, M eine im Vakuum aufdestillierte Alkalimetallschicht. Das Ganze ist mit einer Hochspannungsbatterie B von etwa 1000 Volt und einem Stoßgalvanometer G (1 Skalenteil $= 6 \cdot 10^{-11}$ Coul.) in Reihe geschaltet. Die Metallfläche wird in Richtung der Pfeile mit monochromatischem Lichte bekannter Energie belichtet. Für das Auge hatte die Metallschicht das Aussehen eines guten Spiegels, falls die Isolatorfläche poliert war.

Bei Belichtung waren kurzdauernde Elektrizitätsbewegungen zu beobachten. Die Elektrizitätsmengen stiegen anfänglich praktisch linear mit der aufgefallenen Lichtmenge, erreichten aber bald einen (auf Ausbildung innerer Gegenfelder beruhenden) Grenzwert (vgl. Fig. 2). Stationäre Ströme gab es nicht. Die Abhängigkeit der ceteris paribus beobachteten Elektrizitätsmengen von der angelegten Spannung zeigt Fig. 3. Die beiden gestrichelten Linien sollen auf eine mögliche Deutung hinweisen.

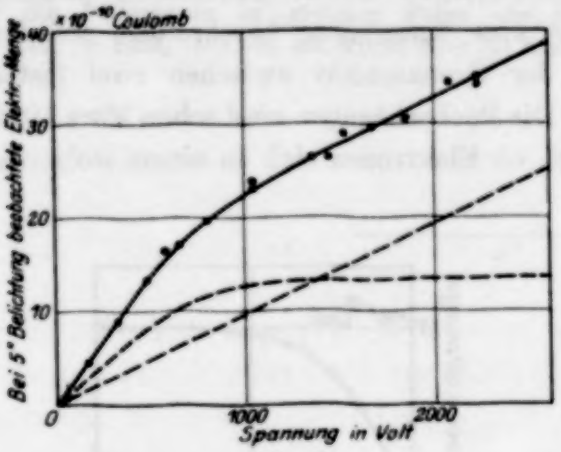


Fig. 3.
Kalium auf Quarzplatte. Unzerlegtes Hg-Licht. Kalium : Anode.

Die Fig. 4 und 5 enthalten als Beispiele die spektrale Verteilung der beobachteten lichtelektrischen Wirkung für zwei verschiedene K-Flächen[1]). In Fig. 4 war als Unterlage eine polierte, parallel zur Achse geschnittene Quarzplatte von 1 mm Dicke benutzt worden, in Fig. 5 eine mattgeschliffene Quarzglasplatte von 2,5 mm Dicke. Die Einzelmessungen in Fig. 4 liegen bis zu fünf Tagen auseinander. Es handelt sich also um eine durchaus reproduzierbare Erscheinung.

Die spektrale Verteilung erwies sich von der Art des zwischengeschalteten Isolators (Quarz usw.) unabhängig. Sie war in allen Fällen mit derjenigen identisch, die man an K-Oberflächen der üblichen lichtelektrischen Vakuumzellen beobachtet[2]). Für Li und Na liegen entsprechende Ergebnisse vor.

---

[1]) Die Lichtenergien wurden so klein gewählt, daß noch Proportionalität zwischen Elektrizitätsmenge und auffallender Lichtenergie bestand (vgl. Fig. 2).

[2]) R. Pohl und P. Pringsheim; Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 351, 1910, Fig. 9; V. Farwig, ZS. f. Phys. **21**, 38, 1924.

§ 3. Für die Deutung der Erscheinung halten wir drei experimentelle Feststellungen für wichtig:

1. Es kommt nicht auf die Richtung des elektrischen Feldes an. Der Effekt ist keineswegs geringer, wenn das Alkalimetall Anode statt Kathode ist!

2. Die Orientierung des elektrischen Lichtvektors ist auch dann ohne Einfluß, wenn die Metallfläche einwandfrei spiegelt.

3. Die ganze Erscheinung bleibt aus, wenn die Isolatorplatte vor dem Aufdestillieren des Metalls besonders gut gereinigt und getrocknet worden ist.

Aus diesen drei Tatsachen schließen wir, daß die Erscheinung ihren Sitz nicht an der eigentlichen Metalloberfläche hat. Vielmehr glauben

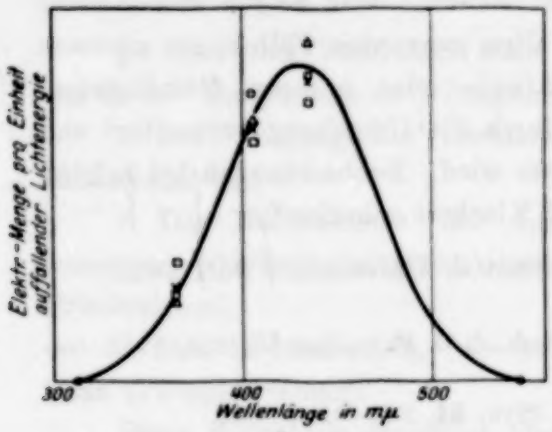


Fig. 4.

Kalium auf polierter Quarzplatte, // opt. Achse geschnitten, 1 mm dick. Angelegte Spannung 2000 Volt.

× ○ △ } Kalium : Anode

□ Kalium : Kathode.

Zwischen ×, ○ und △, □ lagen fünf Tage.

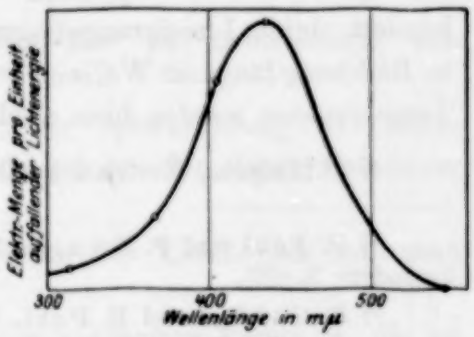


Fig. 5.

Kalium auf mattgeschliffener Quarzglasplatte; 3 mm dick. Angelegte Spannung. 1700 Volt. Kalium : Anode.

wir, daß fein (vielleicht atomar) verteiltes Alkalimetall in einer dem Auge unsichtbaren Zwischenschicht eingebettet ist und diese „Zentren" Sitz der lichtelektrischen Wirkung sind. Die beobachtete Elektrizitätsbewegung entspricht der Verschiebung der an diesen Zentren abgespaltenen Elektronen um kleine, aber endliche Wege in der Zwischenschicht. Wir erinnern nur daran, daß bei der lichtelektrischen Leitung in verfärbtem NaCl die Verschiebungswege der Elektronen kaum die Größe eines μ erreichen[1]) und trotzdem große Elektrizitätsmengen im Meßinstrument

[1]) J. Bingel, ZS. f. Phys. **21**, 229, 1924, § 8; Z. Gyulai, ebenda **32**, 103, 1925, § 4.

beobachtet werden. — Für quantitative Abschätzungen fehlen die nötigen Unterlagen. Man kennt nur den Betrag der auffallenden, nicht der in der Zwischenschicht absorbierten Lichtenergie. Man kennt nicht die Dicke der Zwischenschicht und nicht die Feldverteilung in ihr.

Es ist uns bisher nicht gelungen, durch chemische Vorbehandlung der isolierenden Platte die Zwischenschicht so zu beeinflussen, daß dadurch Verschiebungen des spektralen Maximums auftreten, wie man sie in Vakuumzellen z. B. dadurch erzielen kann, daß man das Kalium in sauerstoffreichere Umgebung bringt [1]).

§ 4. Wir halten es für möglich, daß dies hier mitgeteilte Beobachtungsverfahren des selektiven Photoeffekts eine Verbindung zu den selektiven Lichtabsorptionsvorgängen bei der lichtelektrischen Leitung in verfärbten Alkalihalogeniden usw. liefert. Wir neigen immer mehr der Auffassung zu, daß es sich in allen genannten Fällen um atomare Lösungen oder Adsorptionen von Alkali- oder anderen Metallatomen handelt, deren Ionisierungsfrequenz durch die Umgebung verbreitert und in Richtung längerer Wellen verschoben wird. Beobachtungen bei tiefsten Temperaturen werden hier wohl bald Klarheit schaffen [2]).

Göttingen, Erstes Physik. Institut d. Universität, Juli 1925.

---

[1]) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 625, 1913, insbesondere S. 633.

[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 249—254, 1925.

Zur lichtelektrischen Leitung bei tiefen Temperaturen.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl** in Göttingen.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1925).

Die lichtelektrische Leitung des mit Röntgenlicht verfärbten NaCl wird bei + 80 und + 20 Grad abs. untersucht. Das Maximum lichtelektrischer Wirkung verschiebt sich gegenüber Zimmertemperatur beträchtlich zu kürzeren Wellenlängen und scheint beim absoluten Nullpunkt bei rund 380 mμ zu liegen. Auf einen möglichen Zusammenhang mit der Ionisierungsfrequenz des Na-Atoms wird hingewiesen.

§ 1. Bei den Versuchen über lichtelektrische Leitung beschäftigen uns in der Hauptsache drei Fragen:

1. Der Vorgang der Lichtabsorption, der zur Abtrennung von Elektronen führt.

2. Der Mechanismus der Leitung: die Abwanderung der Elektronen (negativer Primärstrom) und ihr dann folgender Ersatz (positiver Primärstrom).

3. Die Lichtemission, die beim Ersatz der Elektronen auftreten kann (Phosphoreszenz).

Diese Mitteilung berichtet über einige vorläufige Versuche, die im wesentlichen der ersten Frage gelten.

Wir erinnern kurz daran, daß sich lichtelektrische Leitung nicht nur in Kristallen mit hohem optischen Brechungsindex findet, sondern beispielsweise auch in Alkalihalogeniden, wenn sie durch Röntgenlicht bzw. Korpuskularstrahlen verfärbt worden sind. In den letztgenannten Kristallen scheinen uns die Absorptionsvorgänge verhältnismäßig einfach zu liegen: Die Träger der Fremdfärbung, kurz Zentren genannt, sind amikroskopische Gebilde mit einem einfachen, charakteristischen Absorptionsspektrum. Die Kurven desselben erinnern stark an die des selektiven Oberflächenphotoeffekts oder allgemein an Resonanzkurven. Ein Zusammenhang dieser elektrisch oder optisch ermittelten Absorptionsspektren mit irgendwelchen Eigenfrequenzen der Alkalimetall- oder Halogenatome fehlt bisher. Es scheint nach den im folgenden mitzuteilenden Versuchen, daß man erst die Wärmeschwingungen des Gitters vollständig stillegen muß, bevor das Suchen nach einem solchen Zusammenhange Erfolg haben kann.

§ 2. Versuche bei der Temperatur der flüssigen Luft. Die Versuchsanordnung bot nichts Bemerkenswertes. Es wurde ein Monochromator mit doppelter Zerlegung und verschiebbarem Mittelspalt benutzt, die Energie mit einer Thermosäule und der lichtelektrische Strom mit einem Einfadenelektrometer gemessen. Die mit Röntgenlicht gelbbraun verfärbten Na-Cl-Kristalle hatten Graphitelektroden. Die Kristalle wurden von zwei 30 cm langen, haarnadelförmigen Glasfedern gehalten und entweder direkt in die ja vorzüglich isolierende flüssige Luft getaucht oder in ein langes, allseitig von flüssiger Luft umspültes Glasgefäß. Zur Stromzuleitung dienten kupferne Haardrähte mit angelöteten kupfernen Polschuhen.

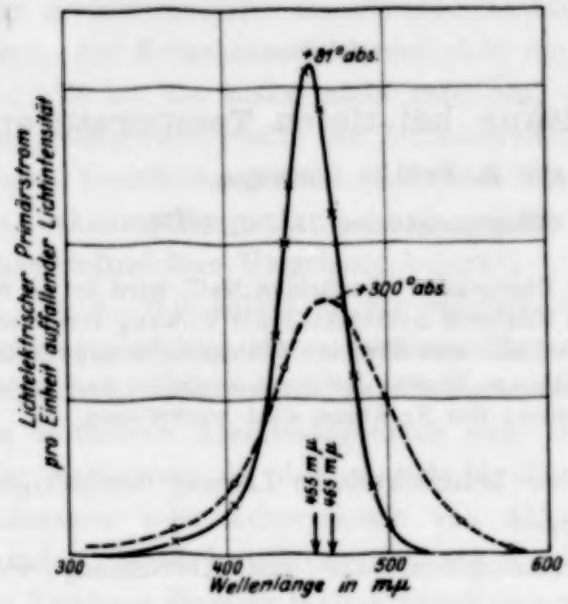


Fig. 1.
Absorptionsband von NaCl nach Verfärbung durch Röntgenstrahlen. Unerregter Zustand.

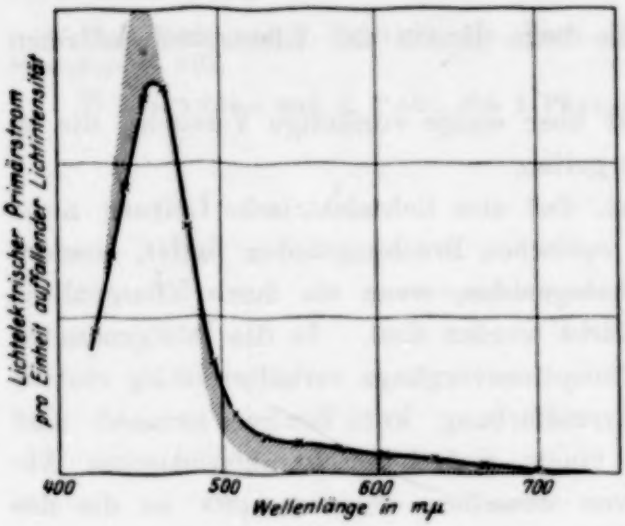


Fig. 2.
Absorptionsband von NaCl nach Verfärbung durch Röntgenstrahlen. Erregter Zustand.

In Fig. 1 sind die Beobachtungen an einem Kristall im „unerregten" Zustande dargestellt. D. h. der Kristall war vor jeder Einzelmessung mit „langwelligem Licht" (siehe unten!) in seinen Ausgangszustand zurückversetzt worden[1]). Zum Vergleich sind im gleichen Maßstabe entsprechende Messungen bei Zimmertemperatur eingetragen. Man erkennt, daß die Abkühlung auf rund — 180° eine merkliche Verschmälerung des Absorptions-

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **21**, 628, 1920, **30**, 14, 1924.

streifens[1]) verursacht. Außerdem ist sicher eine Verlagerung des Maximums nach kürzeren Wellen vorhanden. Die Gesamtabsorption scheint sich nach den bisher vorliegenden Messungen nicht nennenswert zu ändern.

In gleicher Weise ist in Fig. 2 die spektrale Verteilung der Absorption im „erregten" Zustande dargestellt. D. h. der Kristall war vor jeder Einzelmessung mit dem Lichte des Absorptionsmaximums bestrahlt worden. Man sieht, daß bei tiefer Temperatur dasselbe eintritt, was die hier von Z. Gyulai[2]) ausgeführten Messungen bei Zimmertemperatur ergeben hatten: eine unsymmetrische Erweiterung des Absorptionsspektrums nach längeren Wellen unter gleichzeitiger Verringerung des Höchstwertes. Durch Schraffierung sind die Abweichungen gegenüber dem

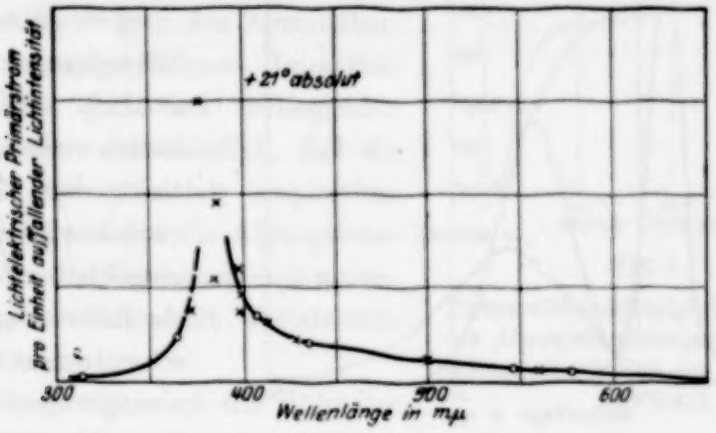


Fig. 3.

Absorptionsband von NaCl nach Verfärbung durch Röntgenstrahlen. Mindestens teilweise erregter Zustand.

„unerregten" Kristall (Fig. 1) angedeutet. Wir lassen es noch dahingestellt, ob die geringfügige Verlagerung der Stelle maximaler Absorption um 3 mμ nach längeren Wellen reell ist. Wahrscheinlicher ist Übereinstimmung in der Lage der Maxima, wie es bei Zimmertemperatur von Gyulai gefunden.

Wir hatten bei den zu Fig. 1 gehörigen Messungen erwähnt, daß wir den Kristall durch Bestrahlung mit „langwelligem Licht" in seinem

---

[1]) Unter „Absorption" ist in dieser Mitteilung stets die elektrisch gemessene quantenhafte Absorption verstanden. Ihre spektrale Verteilung ist gegenüber der optisch gemessenen energetischen Absorption um einige mμ nach längeren Wellen verschoben (vgl. Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **32**, 103, 1924).

[2]) ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925.

unerregten Ausgangszustand gehalten hätten. Fig. 2 zeigt, daß als geeignetes langwelliges Licht etwa der Bereich von 540 bis 640 mμ zu wählen war. Dieser wurde mittels Filters ausgesondert. Als wir vor Jahresfrist unsere ersten Versuche in flüssiger Luft anstellten, versuchten wir in gewohnter Weise die Kristalle durch Bestrahlung mit rotem und ultrarotem Licht in den Ausgangszustand zurückzuversetzen. Wir haben damals die erwartete Wirkung nicht erhalten. Fig. 2 zeigt uns jetzt, warum wir sie nicht finden konnten. Es liegt also in flüssiger Luft nicht etwa eine Änderung des Mechanismus vor, sondern nur eine Änderung der Wellenlängen, die den Ersatz abgetrennter Elektronen bewirken.

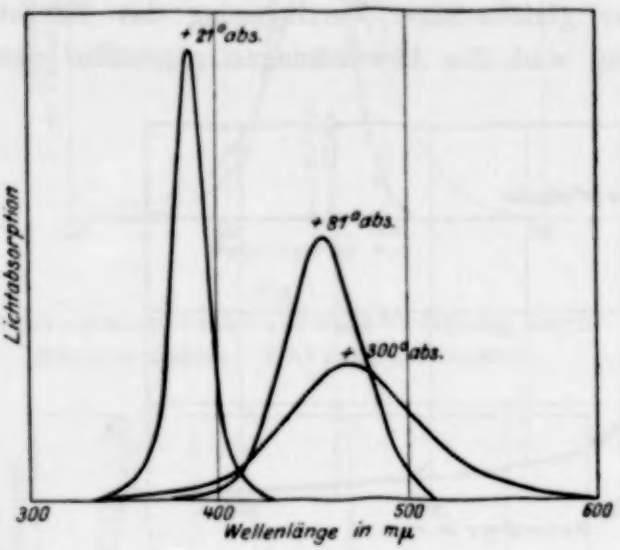


Fig. 4.

Mutmaßliche Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption in NaCl, das durch Röntgenstrahlen verfärbt ist.

§ 3. Versuche in flüssigem Wasserstoff[1]). Die Kristalle hatten wieder Graphitelektroden. Diese waren zwischen Neusilberfedern eingeklemmt, die durch ein Rahmenwerk von geschmolzenem Quarz voneinander isoliert waren. Das Ganze befand sich an einem langen dünnen Quarzglasstab unmittelbar über dem Boden eines 45 cm langen und 5 cm weiten Glasrohres, das mit fast $^2/_3$ seiner Länge in flüssigen Wasserstoff eintauchte. Das Glasgefäß war mit einem Quarzfenster abgeschlossen und mit H_2 von geringem Überdruck gefüllt. Die Stromzuleitungen waren durch Quarzrohre herausgeführt. Die Anordnung war technisch noch keineswegs einwandfrei. Die Kristallfläche bezog sich mit Schnee-

[1]) Die Versuche sind mit Mitteln der Notgemeinschaft in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt worden. Wir haben Sr. Exz. Herrn Staatsminister a. D. Schmidt-Ott und Herrn Präsidenten Paschen verbindlichst zu danken, desgl. Herrn Prof. Geiger, der uns eins seiner Zimmer überlassen hat. Unserer besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Meissner, der uns den flüssigen Wasserstoff hergestellt und uns bei seiner Handhabung in jeder Beziehung auf das wirkungsvollste geholfen hat

kristallen (Luft-, Wasser- und Kohlensäurereste). Es war uns noch nicht möglich, in den beiden uns verfügbaren Beobachtungstagen dieser Fehler Herr zu werden. Infolgedessen betrachten wir unsere Messungen zunächst nur als vorläufige, ihre Ergebnisse sind in Fig. 3 dargestellt.

Man findet eine überraschend große Verschiebung des Maximums nach kurzen Wellenlängen. Die im Verhältnis zum Maximum ausgesprochen hohen Werte im langwelligen Ende rühren höchstwahrscheinlich daher, daß wir den Kristall im „erregten" Zustande untersucht haben. Wir werden bei der späteren Verbesserung und Fortführung dieser Versuche den Kristall auch bei $+21^0$ abs. im „unerregten" Zustande durchmessen. Auch werden wir dann darauf Wert legen, den Absolutwert der Absorption zu ermitteln, über den wir zunächst wegen des Schneeüberzuges nichts aussagen können. Immerhin scheint es uns nach den vorliegenden Beobachtungen wahrscheinlich, daß die Gesamtabsorption ziemlich temperaturunabhängig ist und daß die Absorptionskurven bei den drei Versuchstemperaturen die in Fig. 4 skizzenhaft angedeutete Gestalt besitzen.

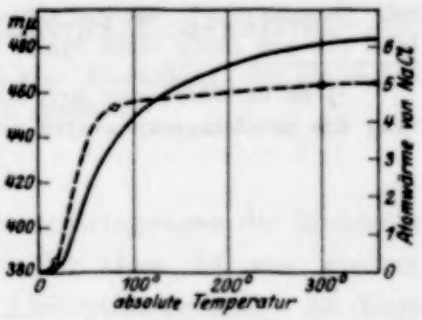


Fig. 5.

Temperaturabhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums in verfärbtem NaCl und der Atomwärme von NaCl.

Ist, wie gesagt, auch die Höhe des Maximums für den unerregten Kristall in flüssigem Wasserstoff noch unbekannt, so glauben wir doch seine Lage bei 383 mμ mit einer Sicherheit von 5 mμ angeben zu können.

Die Verschiebung des Maximums betrug bei Herabsetzung der Temperatur von 300° abs. auf etwa 80° abs. nur etwa 10 mμ, bei der weiteren Abkühlung von 80° auf 20° abs. dagegen rund 75 mμ. Dieser Temperaturgang erinnert sehr an andere im Gitter beobachtete Temperaturabhängigkeiten. Fig. 5 gibt beispielsweise mit der rechten Ordinate den Gang der Atomwärme des NaCl. Mit der linken Ordinate sind die Wellen des lichtelektrischen Maximums so eingezeichnet, daß die Wellenlänge 380 mμ dem absoluten Nullpunkt zugeordnet wird. Man wird sich nach dieser Darstellung kaum der Auffassung verschließen können, daß im völlig ungestörten Gitter die Wellenlänge maximaler lichtelektrischer Wirkung bei rund 380 mμ zu suchen ist. Trifft das tatsächlich zu, so drängt sich ein Zusammenhang mit einer Atomkonstante des Na auf. Alle natürlichen und synthetischen NaCl-Kristalle be-

liebigen Reinheitsgrades zeigen nach Verfärbung mit Röntgenlicht stets die gleiche Lage des die Färbung bedingenden Absorptionsstreifens. Daher liegt es nahe, als Zentren dieser Absorption neutralisierte Na-Atome anzusehen. Die Seriengrenze des neutralen Na-Atomes liegt bei 241 mμ. Diese vermuteten Na-Atome sind nun in ein Kristallgitter eingebettet, dessen Mitschwingen verstimmend wirken muß. Maßgebend wird $\sqrt{\varepsilon}$ oder n sein. Dividiert man nun 380 mμ durch 1,56 (den Brechungsindex n des NaCl für 380 mμ), so erhält man 243 mμ[1]). Diese Übereinstimmung erscheint uns recht bemerkenswert. Versuche an anderen Alkalihalogeniden sind in Vorbereitung und werden die vermutete Beziehung stützen oder widerlegen können.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Juli 1925.

[1]) Es besteht bisher kein Anhalt für eine hier in Betracht kommende Änderung des Brechungsexponenten bei sehr tiefen Temperaturen.

Über die Druckabhängigkeit der Absorption des Chlorwasserstoffs im Ultrarot.

Von **Gotthold Becker** in Berlin.

(Berliner Dissertation.)

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1925.)

Untersucht wurde die ultrarote Absorption des Chlorwasserstoffs in ihrer Abhängigkeit vom Gesamtdruck. Die Messungen erfolgten an einzelnen Linien der Rotationsschwingungsbande bei 3,4 μ. — Die Absorption einer gegebenen Menge Chlorwasserstoff erhöht sich sowohl beim Zusatz von Luft, wie auch bei Kompression unter Konstanthaltung des Produktes Schichtdicke mal Dichte. Es wird gezeigt, daß die Absorptionsvermehrung sich durch eine Verbreiterung der Spektrallinie erklären läßt; die Breite der Linie hängt nicht allein von der Zahl der Stöße ab, die die Molekel erleidet. Es wird eine Abschätzung für die wahre Halbwertsbreite der Linien gegeben.

A. Einleitung.

Eine genaue Kenntnis der von den Kernschwingungen der Moleküle herrührenden ultraroten Absorptionsbanden der Gase ist von großem Vorteil für unsere Vorstellung von dem Absorptionsprozeß. Es liegt nahe, eine Änderung des Zustandes der Gase herbeizuführen, etwa durch Änderung der Dichte und durch Zusatzgase, und deren Einfluß zu verfolgen. In der Tat liegen darüber bereits eine ganze Reihe von Untersuchungen vor, von denen beispielsweise die von Ångström[1]) und seinem Schüler Koch erwähnt seien, die zeigten, daß die Absorption einer gegebenen Menge Kohlensäure von ihrem Druck abhängt. Cl. Schaefer[2]) fand mit verbesserter spektroskopischer Auflösung eine Verbreiterung und Verstärkung der Kohlensäurebanden bei Druckerhöhung. Weiterhin untersuchten Ångström und in Fortsetzung seiner Versuche E. v. Bahr[3]) die Druckabhängigkeit genauer: Das Beersche Gesetz, das besagt, daß die Absorption durch das Produkt von Schichtdicke und Partialdruck bestimmt sei, wurde durch diese Untersuchungen insoweit richtiggestellt, als es nur bei konstantem Gesamtdruck gilt. Mit wachsendem Gesamtdruck nimmt auch die Absorption zu bis zu einem Grenzwert, den sie bei einem für das betreffende Gas charakteristischen Druck erreicht. Dieser kann wenige Millimeter Hg bis zu einigen Atmosphären betragen.

---

[1]) Ångström, Ann. d. Phys. **6**, 163, 1901.
[2]) Schaefer, ebenda **16**, 93, 1905.
[3]) E. v. Bahr, ebenda **29**, 783, 1909; **38**, 585, 1910.

Bei diesen Versuchen war die Dispersion so gering, daß die Absorptionsstreifen kontinuierlich erschienen. Nachdem es jetzt in einigen Fällen gelungen ist, die durch die quantenhafte Rotation verursachte Feinstruktur der Banden direkt zu beobachten, erschien es wünschenswert, die Versuche wieder aufzunehmen. Als geeignet erschien der Chlorwasserstoff, dessen Absorption in Abhängigkeit vom Druck E. v. Bahr[1]) im kurzwelligen und langwelligen Ultrarot untersucht hatte.

Die vorliegenden Messungen erfolgten an der Rotationsschwingungsbande des Chlorwasserstoffs bei 3,46 μ, die aufzulösen Burmeister[2]) und weitergehend E. v. Bahr[3]) gelungen war.

Imes[4]) hatte diese Bande dann sehr weitgehend aufgelöst, und an Hand der sehr genauen Wellenlängenmessungen hatte er selbst sowohl wie namentlich Kratzer[5]) Schlüsse über den Bau der Molekeln ziehen können.

Aus weiter unten zu erörternden Gründen wurde die Imessche Auflösung, soweit sie sich rein geometrisch aus der Spaltbreite und der Dispersion des Spektrometers errechnen läßt, nicht erreicht, doch war die erzielte Dispersion hinreichend, den Einfluß des Gesamtdruckes an den einzelnen Absorptionsstreifen der Bande zu prüfen.

B. Die Apparate.

1. Das Mikroradiometer. Zur Messung der Strahlung wurde ein Mikroradiometer in der von Geheimrat Rubens benutzten Form verwandt. Das Instrument hatte eine Schwingungsdauer von 9,3 sec, wobei die Empfindlichkeit etwa 900 mm betrug, umgerechnet auf 1 m Skalenabstand und 1 m Abstand der Hefnerkerze. Das Mikroradiometer wurde durch eine dicht schließende starke Metallglocke gegen Luftdruckschwankungen geschützt. Das Fenster für den Einfall der Strahlung bestand aus einer dünnen Quarzplatte. Zum Schutze gegen mechanische Störungen stand das Instrument auf einer Juliusschen Aufhängung, die durch lose Wattebäusche ganz schwach gedämpft war.

Um das Instrument vor schädlicher fremder Strahlung zu bewahren, wurde es mit einem doppelten großen Pappkasten umbaut, in dem die notwendigen Öffnungen für den Einfall der Strahlung und die Spiegel-

[1]) v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 675, 1913; Ann. d. Phys. **38**, 585, 1910.
[2]) Burmeister, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 589, 1913.
[3]) v. Bahr, ebenda **15**, 1150, 1913.
[4]) Imes, Astrophys. Journ. **50**, 251, 1919.
[5]) Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 460, 1920.

ablesung noch durch weitere Blenden geschützt waren. Der Körper des Beobachters und die Nernstlampe wurden durch besondere Schirme aus Pappe bzw. blankem Blech gegen das Mikroradiometer abgeblendet.

2. Das Spektrometer. Nachdem in Vorversuchen festgestellt war, daß bei der Zerlegung mit einem Prisma nicht die erforderlich große Dispersion zu erreichen ist, da die Spalte sonst zu eng würden, wurde zunächst versucht, mit einem Gitter zu arbeiten. Die Anordnung war ähnlich wie bei Imes: Mit einem Steinsalzprisma in einem Wadsworth-

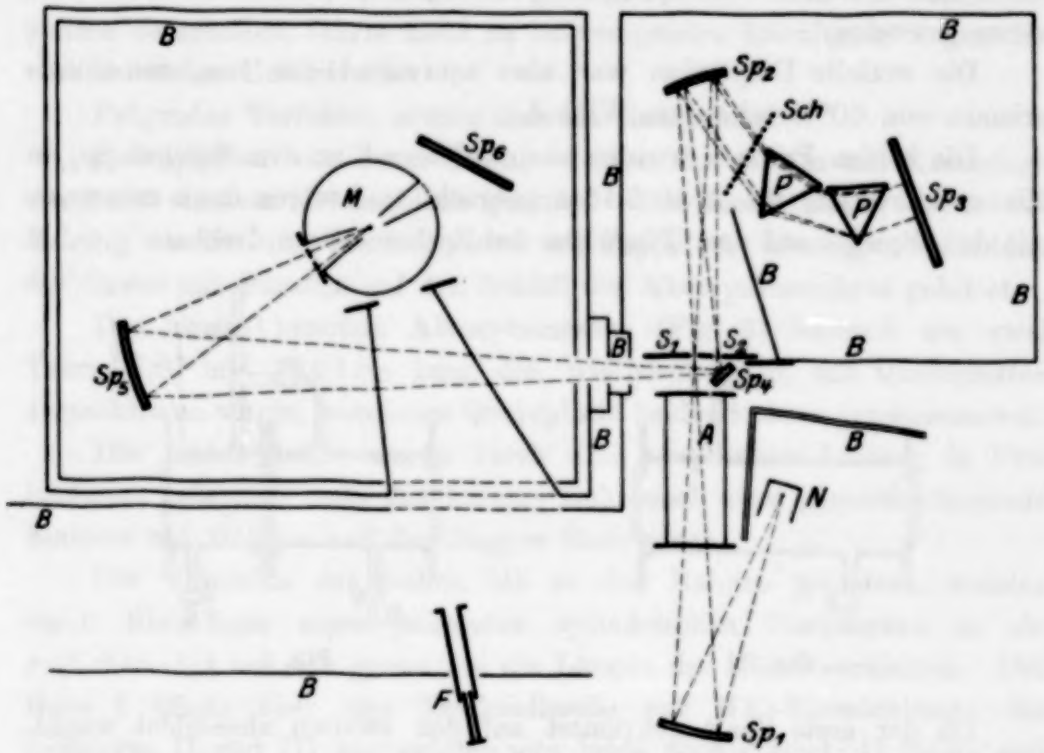


Fig. 1.

Spiegelspektrometer wurde die Strahlung vorzerlegt, um die verschiedenen Ordnungen in dem darauffolgenden Autokollimations-Gitterspektrometer zu trennen. Leider stand nun für den Spektralbereich bei 3,4 μ nur ein Gitter zur Verfügung, ein Wahnschaff-Reflexionsgitter mit 125 Strichen pro Millimeter und 50 $\times$ 40 mm Fläche. Dieses erwies sich als so lichtschwach, daß auch auf diesem Wege nicht die Dispersion zu erreichen war, wie sie Imes mit seinen großen Gittern bekommen hatte. Es ist zu vermuten, daß auch die geringe Tiefe der Striche auf dem Wahnschaffgitter mit verantwortlich ist für die geringe Lichtstärke bei den immerhin doch schon recht langen Wellen, denn an der Oberschwingung der Bande bei 1,7 μ ließen sich mit einem Rutherfordschen Gitter

von 680,9 Strichen pro Millimeter und 42 × 42 mm Fläche durchaus befriedigende Intensitäten erzielen.

Die endgültig benutzte Spektralanordnung war folgende (Fig. 1):

Die Strahlung trat durch den Spalt S_1 ein, wurde durch den Hohlspiegel Sp_2 von 350 mm Brennweite parallel gemacht, durchsetzte die beiden Quarzprismen von 60° brechendem Winkel und wurde an dem Planspiegel Sp_3 reflektiert. Nach abermaligem Durchgang durch die Prismen wurde die Strahlung vom Spiegel Sp_2 auf den Spalt S_3 und durch einen kleinen Planspiegel Sp_4 seitwärts hinaus zum Mikroradiometer geworfen.

Die erzielte Dispersion war also äquivalent der von vier Quarzprismen von 60° brechendem Winkel.

Die beiden Prismen wurden zueinander und zu dem Spiegel Sp_3 in Minimalablenkung für $\lambda = 3{,}15\,\mu$ gebracht und waren dann zusammen mit dem Spiegel auf dem Tischchen des Spektrometers drehbar.

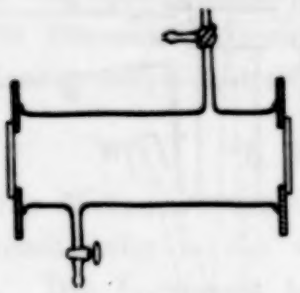


Fig. 2.

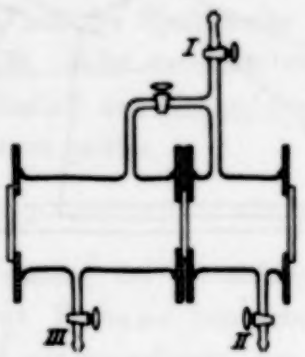


Fig. 3.

Da der erste Spalt gekrümmt auf den zweiten abgebildet wurde, wurde für S_3 ein krummer Spalt mit dem durch Rechnung für $\lambda = 3{,}4\,\mu$ zu $r = 55$ mm bestimmten Krümmungsradius angefertigt.

Die Abweichungen hiervon sind in dem kleinen durchmessenen Spektralgebiet ohne Belang.

Das Spektrometer wurde für Na-Licht justiert und die Ablenkungen hiergegen den Wellenlängen zugeordnet nach den Brechungsexponenten, wie sie von Rubens[1]) bestimmt wurden.

Das Spektrometer wurde ebenfalls durch einen Pappumbau B gegen Strahlung geschützt.

Der Spalt S_1 mußte gut geschwärzt werden, um möglichst wenig diffuses Licht über den Spiegel Sp_4 weiterzugeben.

---

[1]) Rubens, Ann. d. Phys. 54, 480, 1895.

3. Die Absorptionsrohre. Zur Verwendung kamen zwei gläserne Absorptionsrohre.

Das eine (Fig. 2) hatte eine Länge von 19,5 cm, die durch die Art des Verschlusses auf 19,9 cm anwuchs. An zwei gegenüberliegenden Stellen an den Enden befanden sich Stutzen mit einem einfachen und einem Dreiweghahn; ersterer zum Absaugen, letzterer zum Einlassen von Luft bzw. H Cl.

Der Versuch, das Rohr mit Glimmerplatten von genügend kleiner Dicke zu verschließen, um möglichst geringe Absorption in den Verschlußplatten zu erhalten, führte nicht zu befriedigenden Resultaten wegen der vorkommenden Unterdrucke.

Folgendes Verfahren erwies sich als einwandfrei:

Quarzplatten von 3 mm Stärke wurden mit Picein auf Kreisringe aus 2 mm starkem Messingblech gekittet. Die Piceïnkittung sowie das Messing wurden auf der Innenseite mit Zaponlack überzogen und dann das Ganze mit Paraffin auf den Schliff des Absorptionsrohres gekittet.

Das zweite benutzte Absorptionsrohr (Fig. 3) bestand aus zwei Teilen, 7,87 und 12,95 cm lang, die, wie beschrieben, mit Quarzplatten abgeschlossen waren, wobei eine Quarzplatte beiden Rohren gemeinsam war.

Die beiden Rohre waren durch eine absperrbare Leitung in Verbindung; außerdem hatte das kürzere Rohr noch zwei gegenüberliegende Einlässe mit Hähnen und das längere Rohr einen.

Die Volumina der Rohre, bis zu den Hähnen gemessen, wurden durch Einbringen eines passenden zylindrischen Glasstückes so abgeglichen, daß sie sich genau wie die Längen der Rohre verhielten. Der Hahn I führte über eine Trockenflasche zur H Cl-Entwicklung; die Leitungen II und III verzweigten sich beide noch einmal: II führte entweder über eine Trockenflasche zu einer Wasserstrahlpumpe oder ins Freie; Leitung III ging entweder zu einer Kapselpumpe oder über eine Trockenflasche ins Zimmer.

4. Anordnung der Apparate (siehe Fig. 1). Der Glühkörper der Nernstlampe N wurde vom Hohlspiegel Sp_1 von 250 mm Brennweite durch das Absorptionsrohr A auf den ersten Spektrometerspalt abgebildet.

Innerhalb des Spektrometers war der durch Schnurzug vom Beobachter aus zu betätigende Klappschirm *Sch* angebracht, der aus einer 6 mm starken Glasplatte bestand.

Hinter dem zweiten Spektrometerspalt warf ein kleiner Silberspiegel Sp_4 die Strahlung seitwärts auf einen Hohlspiegel Sp_5 von

125 mm Brennweite, der auf dem Thermoelement des Mikroradiometers *M* ein scharfes Spaltbild erzeugte.

Die Einstellung auf dem Thermoelement ließ sich für sichtbares Licht mittels des Spiegels Sp_s kontrollieren.

5. Die HCl-Entwicklung. Der Chlorwasserstoff wurde entwickelt durch Eintropfen von chemisch reiner Schwefelsäure in chemisch reine Salzsäure. Die Entwicklung geschah nach einer Angabe im Lehrbuch der anorganischen Chemie von Erdmann in folgender Weise:

Die Salzsäure befand sich in dem unteren und teilweise in dem oberen Teil eines Kippschen Apparates, dessen mittlere Kugel Bimssteinstücke enthielt. Von der Seite her wurde durch ein Quecksilberventil Schwefelsäure eingetropft, durch welches bei entstehendem Überdruck im Kippschen Apparat das Eintropfen unterbrochen und ein Hinauswerfen der Schwefelsäure verhindert wurde.

Der entwickelte Chlorwasserstoff wurde durch eine Trockenflasche mit Schwefelsäure den Absorptionsrohren zugeführt und strömte dann durch eine Leitung ins Freie.

C. Die Versuche.

1. Allgemeines. Untersucht wurde der Einfluß des Gesamtdruckes auf die Absorption einer gegebenen Menge Chlorwasserstoff.

Die Messungen wurden ausgeführt an der Rotationsschwingungsbande bei 3,46 μ.

Bei der Bezeichnung der einzelnen Absorptionsstreifen wird die Numerierung benutzt, wie sie Imes angewandt hat, so daß die ausfallende Mittellinie mit 0 und von der Mitte aus die einzelnen Linien mit 1, 2, 3 usw. nach den kurzen Wellen zu, mit 1′, 2′ usw. nach den langen Wellen zu benannt werden.

Die Wellenlängenangaben für die einzelnen Linien sind ebenfalls von Imes übernommen, da in der vorliegenden Arbeit auf die genaue Bestimmung der Wellenlängen kein Wert gelegt wurde und Imes bei seinen Messungen mit dem Gitter gerade die Wellenlängen mit außerordentlicher Präzision gemessen hat.

Die Spaltbreite wurde mit je 0,4 mm so eingestellt, daß bei möglichst großer Dispersion gerade noch verwendbare Ausschläge des Mikroradiometers auftraten.

Ein Spalt hatte dann eine spektrale Breite von etwa 0,006 μ, während der Abstand zweier Absorptionsstreifen in dem untersuchten Gebiet von 0,016 μ bis 0,026 μ variiert.

Imes hat mit einer spektralen Breite von 0,0029 μ für einen Spalt gearbeitet, also, rein geometrisch betrachtet, mit der doppelten Dispersion.

Wenn die Absorptionsrohre mit Luft gefüllt waren, betrugen die Ausschläge an der etwa 3 m entfernten Skala im Maximum 11 mm bei kurzen Wellen (3,3 μ) und nahmen nach langen Wellen zu stark ab bis auf etwa 1 mm bei 3,5 μ, da hier die Absorption des Quarzes stark einsetzt.

Infolgedessen konnte auf der langwelligen Seite der Bande gerade noch die Linie 1′ bei 3,489 μ und unter sehr günstigen äußeren Umständen ausnahmsweise die Linie 2′ bei 3,516 μ gemessen werden.

An Einflüssen, die die Genauigkeit der Messung beeinträchtigen können, kommt etwa folgendes in Betracht:

Vor allem wirkt ein Gang des Mikroradiometers auf die Ablesegenauigkeit störend ein, sobald der Gang in die Größenordnung der Ausschläge kommt und die Umkehrpunkte verwischt.

Ein solcher Gang kann verschiedene Ursachen haben.

Nach dem Entzünden der Strahlungsquelle und der Skalenlampen wurde 1 bis 2 Stunden gewartet, bis sich im Innern des Mikroradiometerumbaues das Strahlungsgleichgewicht hergestellt und der Gang beruhigt hatte.

Das Doppelfenster des Beobachtungszimmers war außen durch einen Rollvorhang und innen durch hölzerne Läden geschützt; da sich aber jede Messung über eine große Reihe von Stunden hinzog, war durch Änderung der Außentemperatur wohl die Möglichkeit zu einem Einsetzen des Ganges gegeben. Das Beobachtungszimmer selbst durfte natürlich nicht geheizt werden, und es war im allgemeinen auch nur nachts möglich, zu messen.

Eine weitere Quelle von Störungen kann die Inkonstanz der Strahlungsquelle sein. Es wurde ein 1-Amp.-Nernstbrenner benutzt, der aus einer Akkumulatorenbatterie gespeist wurde.

Im Stromkreis lag ein Eisenwasserstoffwiderstand, Regulierwiderstände und ein Präzisionsampèremeter, an dem die Stromstärke fortlaufend kontrolliert wurde. Solange der Nernststift nicht kurz vor dem Durchbrennen ist, also keine Einschnürungen zeigt, ist die Strahlungsintensität durch die Stromstärke wohldefiniert.

Die Akkumulatorenbatterie war aber mitunter so inkonstant, daß oft wiederholte kurze Spannungs- und Stromänderungen eintraten von ein bis zu mehreren Sekunden Dauer und bis zu etwa 1 Proz. des

Gesamtstromes. Diese Stromänderungen machten sich, wenn sie auftraten, wegen ihrer Kleinheit nur wenig bei der zu messenden Strahlung geltend, wohl aber bei einer überlagerten kurzwelligen Strahlung, die in dem in Frage kommenden Bereich von 3,3 bis 3,5 μ anwuchs von etwa 1,7 mm bis etwa 5 mm Ausschlag nach langen Wellen zu.

Diese falsche Strahlung ließ sich auf keine mögliche geometrische Reflexion an den Prismenflächen zurückführen, entstand also wohl durch Zerstreuung in den Prismen und war auf keine Weise zu entfernen.

Da sie aber meßbar war, hatte sie keinen störenden Einfluß, außer bei den Linien 1′ und 2′ durch ihre relative Größe und eventuelle Inkonstanz, verursacht durch Inkonstanz der Strahlungsquelle.

Die Größe der falschen Strahlung wurde jeweils auf folgende Weise festgestellt:

In den Strahlengang gebracht wurde ein Trog, bestehend aus zwei Quarzplatten von 3 mm Dicke, zwischen die ein oder mehrere Ringe aus 10 μ dickem Stanniol gelegt wurden und die durch Gummischnüre zusammengehalten wurden.

In den Trog wurde Äthylalkohol getan, der bei 3,3 bis 3,5 μ eine starke Absorption hat. Es wurde zunächst festgestellt, daß schon 20 μ Alkohol keine meßbare Strahlung dieser Wellenlängen durchlassen, indem eine Schicht von 20 cm HCl von 1 Atm. Druck mit in den Strahlengang geschaltet wurde und auch an den Stellen, wo die Absorptionsstreifen des Chlorwasserstoffs liegen, keinen Einfluß auf die Intensität der durch 20 μ Alkohol gehenden Strahlung hatte.

Hierdurch war zugleich gezeigt, daß die falsche Strahlung vom Chlorwasserstoff nicht absorbiert wird; es ist daher für jede Stelle des Spektrums nur eine Bestimmung der falschen Strahlung nötig und die Berechnung der Absorptionen wird sehr vereinfacht.

Weiter wurde festgestellt, daß diese falsche Strahlung noch etwas abnimmt, wenn man 40 statt 20 μ Alkohol einschaltet, daß sie also vom Alkohol etwas absorbiert wird. Es wurde deshalb die Intensität der durch 20 μ Alkohol gehenden Strahlung im selben Verhältnis erhöht, wie sie zunimmt, wenn man von 40 μ Alkohol auf 20 μ zurückgeht, und dann wurden noch 10 Proz. dazugerechnet, da etwa so viel durch Reflexion an den Quarzplatten des Troges, der ja bei den eigentlichen Messungen nicht im Strahlengang ist, verloren geht.

Die so erhaltene Intensität wurde als die der falschen Strahlung angesehen, was sicher keine wesentlichen Fehler ergibt, denn eine etwas ungenaue Bestimmung der falschen Strahlung würde nur einen kleinen

Fehler in der Größe der Absorption geben und nur einen von zweiter Ordnung kleinen bei der Änderung der Absorption, auf die es hier im wesentlichen ankommt.

2. Es sollen nun kurz die eigentlichen Versuche beschrieben werden: Diese zerfallen in zwei Gruppen.

In der ersten Reihe von Versuchen wurde in dem einfachen Absorptionsrohr von etwa 20 cm Länge eine gewisse Menge HCl von etwa $^1/_3$ Atm. Druck eingeschlossen und dann durch Zusatz von Luft der Gesamtdruck auf 1 Atm. erhöht.

In der darauf angestellten Reihe von Versuchen wurde das doppelte Absorptionsrohr benutzt und wie folgt vorgegangen.

Das kurze Rohr wurde mit HCl von Atmosphärendruck gefüllt und das längere Rohr evakuiert. Bei einer zweiten Messung wurde der Chlorwasserstoff dann auf beide Rohre verteilt.

Der Unterschied gegen die erste Versuchsreihe besteht darin, daß außer dem Gesamtdruck auch der Partialdruck des Chlorwasserstoffs geändert wird. Die Messungen wurden in folgender Weise vorgenommen:

Zu Beginn wurden die Lampen gezündet und mit einer Wasserstrahlpumpe Luft durch ein Wattefilter, eine Trockenflasche mit konzentrierter H_2SO_4 und durch das Absorptionsrohr gesogen. Die Wasserstrahlpumpe war durch Hahn, Rückschlagventil und Trockenflasche mit H_2SO_4 gegen die Apparatur abgesperrt.

Nachdem völlige Konstanz der Strahlungsquelle sowie der Zimmertemperatur eingetreten war, wurde in dem gerade zu messenden Spektralbereich, der jeweils einen Absorptionsstreifen bis zum Beginn der beiden angrenzenden umfaßte, die Größe der falschen Strahlung, wie oben angegeben, gemessen; meist nur an den Enden und in der Mitte des Intervalls, durch je 5 bis 10 Messungen, je nach der Größe und Sicherheit der Aussschläge. Zwischen diesen Werten wurde dann linear interpoliert.

Sodann wurde die Intensität der Strahlung bei mit Luft gefülltem Rohr gemessen. Die einzelnen Meßpunkte lagen je 5 Teile der Mikrometerschraube, das sind etwa 32 Å, auseinander. Im Maximum der Absorptionsstreifen wurden mitunter noch Zwischenpunkte eingelegt. Jeder Punkt wurde im allgemeinen durch 4 bis 5 aufeinanderfolgende Messungen, nötigenfalls bis zu 10, festgelegt.

Sodann wurde ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff etwa 15 bis 20 Minuten lang durch das Rohr geleitet und der Druck desselben mit der Wasserstrahlpumpe auf etwa 250 mm Quecksilber herabgesetzt.

Da die Pumpe wegen der Absorption des HCl im Wasser etwas ungleichförmig arbeitet, schwankt dieser Druck bei den einzelnen Messungen etwa um ± 5 mm.

Es wurde dann die Intensität an den einzelnen Stellen genau wie vorher gemessen, sodann reine trockene Zimmerluft bis zum Atmosphärendruck in das Rohr gelassen und wieder gemessen. Zum Schluß wurde noch einmal Luft durch das Rohr gesogen und an ein oder zwei Punkten geprüft, ob sich nicht etwa trotz der ständigen Beobachtung mit dem Ampèremeter die Intensität der Strahlung geändert habe.

Die zweite Reihe von Messungen verlief ganz ähnlich:

Bis zur Konstanz der Lampen wurde trockene Luft durch beide Absorptionsrohre gesogen und dann die falsche Strahlung gemessen.

Nachdem in dem herausgegriffenen Spektralbereich genau wie bei der eben beschriebenen Versuchsanordnung die Intensitäten der Strahlung bei mit Luft gefüllten Rohren gemessen waren, wurde durch das kurze Rohr etwa 15 bis 20 Minuten lang HCl geleitet und das lange Rohr mit der Kapselpumpe evakuiert.

Wieder wurden die Intensitäten der Strahlung gemessen, dann der Hahn zwischen den beiden Rohren geöffnet, so daß der Chlorwasserstoff sich über beide Rohre ausbreitete, und die Intensitäten noch einmal gemessen.

Nach Beendigung der Messung wurde mit der Wasserstrahlpumpe mehrere Minuten lang Luft durch die Rohre gesogen und dann noch einmal kontrolliert, ob sich die Energie der Strahlung nicht geändert habe.

D. Ergebnisse.

Die Messungen wurden wie folgt ausgewertet:

Vorerst wurde in den Gruppen aufeinanderfolgender und vollkommen gleichberechtigter Messungen das arithmetische Mittel gebildet, so daß man für jede untersuchte Stelle des Spektrums folgende Zahlen fand, die die Ausschläge des Mikroradiometers in Millimetern sind.

A ist der Ausschlag bei mit Luft gefüllten Rohren; mit $\overline{A}$ sei die Größe der falschen Strahlung bezeichnet.

A_1 sei im Falle der ersten Versuchsreihe (einfaches Rohr) die Intensität der Strahlung, wenn das Rohr mit $^1/_3$ Atm. HCl gefüllt ist; bei der zweiten Versuchsreihe die Strahlungsintensität bei mit HCl gefülltem kleineren, evakuiertem größeren Rohr.

A_2 seien die Intensitäten, im ersten Fall, wenn der Gesamtdruck durch Luft auf 1 Atm. erhöht ist, im zweiten Fall, wenn der Chlorwasserstoff sich über beide Rohre ausgebreitet hat.

Dann wurden die Differenzen $A - A_1$ und $A - A_2$ berechnet und in Prozenten der wahren Energie $A - \bar{A}$ ausgedrückt.

Es ergaben sich zwei Absorptionswerte:

$$100\,\frac{A - A_1}{A - \bar{A}}$$

und

$$100\,\frac{A - A_2}{A - \bar{A}},$$

die in einem rechtwinkligen Koordinatensystem als Ordinaten über der zugehörigen Wellenlänge als Abszisse aufgetragen wurden (vgl. Fig. 4 u. 5).

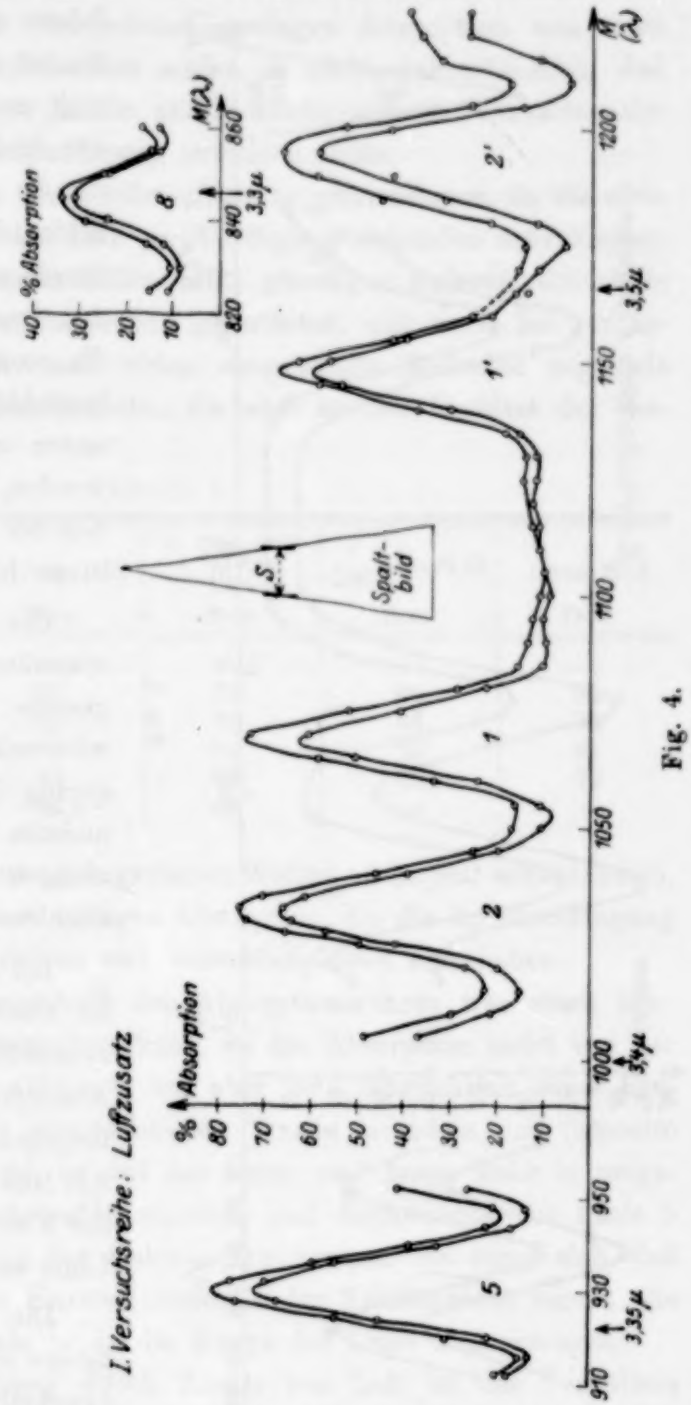


Fig. 4.

Man erhält dann die einzelnen Absorptionsstreifen ihrer Lage nach, während die Form noch von der endlichen Breite der Spektrometerspalte beeinflußt ist.

Für die Streifen, die der ausfallenden Mitte der Bande benachbart sind, wurden die gemessenen Intensitäten J und J_0 nach Runge[1]) auf unendlich schmale Spalte umgerechnet und dann die Absorptionskurve gezeichnet. Die durch die integrierende Wirkung des Spaltes verwischten Linien werden etwas schmaler und ausgeprägter, verändern ihre Form aber nicht wesentlich.

[1]) Runge, ZS. f. Math. u. Phys., **42**, 205, 1897.

Trotzdem brauchten die Absorptionslinien nicht die dann gefundene Breite zu besitzen, denn die zur Verfügung stehenden rechnerischen Verfahren zur Korrektur konvergieren einmal nicht immer gut und lassen sich andererseits auch nicht mit der denkbaren Schärfe anwenden, da die wahre Breite des Spaltbildes, dem sich das Bild der Linie überlagert, wegen der Beugung an den Spalträndern durchaus nicht die geometrisch ermittelte zu sein braucht. Es wird aber weiter unten auf andere Weise gezeigt werden, daß die Linien eine Breite von der Größenordnung der Spaltbreite haben.

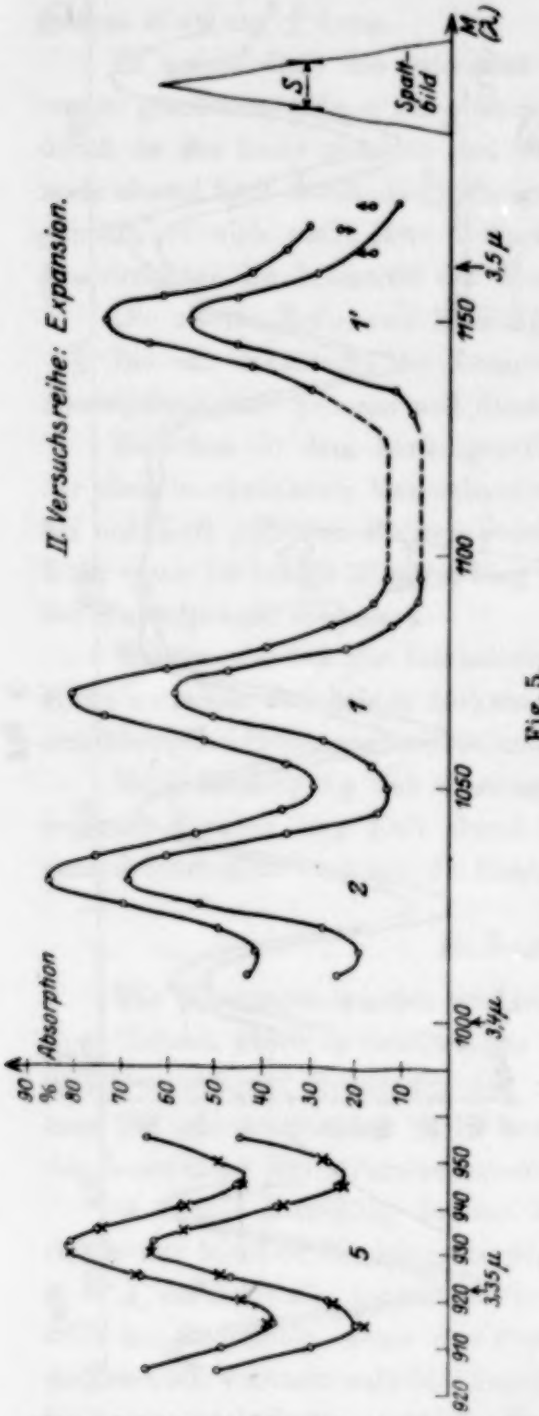


Fig. 5.

Die Korrektur auf unendlich schmalen Spalt wurde nicht allgemein durchgeführt, da einmal, wie schon gesagt, ihr Einfluß gering ist, andererseits bei den meisten Linien die zur Korrektur nötigen Messungen an den benachbarten Linien fehlten.

Bei der Änderung des Druckes im Absorptionsrohr tritt nun eine symmetrische Verbreiterung der Absorptionslinien auf, wie sie die beigegebenen Kurventafeln zeigen. Als Maß für die Verbreiterung seien die Absorptionen im Maximum der Linie angegeben (Tab. 1).

Die Intensitäten der Absorptionen erscheinen im wesentlichen symmetrisch um die ausfallende Mitte der Bande gruppiert, was im Hinblick auf theoretische Betrachtungen von Kemble[1]) von Interesse ist.

[1]) Kemble, Phys. Rev. **25**, 1, 1925.

Die Linie 8 ist schon wesentlich schwächer als die näher der Mitte gelegenen; Linie 10 aufzunehmen, wurde versucht, erschien aber nicht als lohnend wegen der dort vorhandenen geringen Absorption von etwa 14 Proz. im Maximum. Außerdem schien es nicht wahrscheinlich, daß so weit von der Mitte der Bande plötzlich ein anderes Verhalten der Linien gegenüber der Druckänderung auftreten sollte.

Die Linie 2′ war nur noch sehr schwierig aufzunehmen, da die oben erwähnten Störungen bei den hier zur Verfügung stehenden sehr kleinen Energien nur beim Zusammentreffen aller günstigen äußeren Umstände eine Messung als brauchbar anzusehen gestatteten, und auch bei der angegebenen Kurve, der eine aus vielen ausgewählte Meßreihe zugrunde liegt, zeigen sich Unregelmäßigkeiten, die aber an dem Resultat der Verbreiterung nichts ändern.

Tabelle 1.

Linie	λ in μ	$^1/_3$ Atm. HCl Proz.	$^1/_3$ Atm. HCl + $^2/_3$ Atm. Luft Proz.	$\frac{1}{2{,}66}$ Atm. HCl Proz.	1 Atm. HCl Proz.
8	3,29903	30,5	33,5	—	—
5	3,35305	72	80	64	82
2	3,41529	66	75	68	85
1	3,43907	62	74	59	81
1′	3,48897	60	67	55	73
2′	3,51565	58,5	66	—	—

Linien, die von 2′ aus nach größeren Wellen zu liegen, aufzunehmen, gelang nicht wegen der fast völligen Absorption, die die im Strahlengang befindlichen vier Quarzprismen und Verschlußplatten hier haben.

Der Strahlengang innerhalb des Absorptionsrohres war stark konvergent, was ja nichts ausmachen kann, da die Absorption nicht von der Intensität der Strahlung abhängt; um aber jede Möglichkeit eines Einflusses dieser Anordnung auszuschließen, wurde trotzdem das doppelte Absorptionsrohr umgedreht, so daß das kurze und lange Rohr in umgekehrter Reihenfolge durchstrahlt wurden, und dann wurde die Linie 5 auch mit dieser Anordnung der Rohre aufgenommen. Es ergab sich, daß die Abweichungen in den Kurven innerhalb der Fehlergrenze lagen; die gemessenen Werte sind als $\times$ in die Kurve der Linie 5 eingetragen.

Bei der Druckerhöhung durch Zusatz von Luft ist das Verhältnis der Maximalabsorptionen im Mittel gleich 1,13; bei der Expansion des Chlorwasserstoffs von Atmosphärendruck auf das 2,66fache Volumen ist das Verhältnis gleich 1,31, also wesentlich größer, obwohl die Druckänderung geringer ist.

Es wurde daher untersucht, inwieweit die Verbreiterung der Absorptionslinien von der Zahl der Stöße abhängt, die die HCl-Moleküle erleiden.

Zugrunde gelegt wurden die Zahlen über Mokulargeschwindigkeit, freie Weglänge und Querschnitt der Moleküle aus den Tabellen von Landolt-Börnstein.

Es ergab sich bei der Expansion der gegebenen Menge HCl von Atmosphärendruck auf das 2,66fache eine Abnahme der Zahl der Stöße pro Sekunde von $9{,}196 \cdot 10^9$ auf $3{,}45 \cdot 10^9$, also auf den 2,66. Teil, während beim Zusatz von $^2/_3$ Atm. Luft zu $^1/_3$ Atm. HCl die Zahl der Stöße pro Sekunde von $2{,}613 \cdot 10^9$ auf $8{,}54 \cdot 10^9$, also auf das 2,78fache steigt.

Da im letzten Fall die Verbreiterung eine geringere ist, kann sie nicht durch die Zahl der Stöße allein erklärt werden, sondern muß von der Art derselben abhängen.

Es soll nun gezeigt werden, daß man die gefundene Vergrößerung des Absorptionsvermögens erklären kann als herrührend von einer reinen Verbreiterung der Absorptionslinie ohne Erhöhung der Gesamtabsorption der Linie. Die Absorptionslinie an der Stelle ν_0 habe die Form

$$\varkappa = \frac{a}{b}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi_i}}\, e^{-\frac{\ln 2}{b^2}(\nu-\nu_0)^2}.$$

Die Konstanten sind so gewählt, daß die halbe Breite der Linie in halber Höhe gleich b ist und der Inhalt der Fläche, die die Kurve mit der Abszissenachse einschließt, $\int_{-\nu_0}^{\infty} \varkappa\, d\nu$, wofür man bei hinreichend großen ν_0, wie sie hier vorliegen, ohne merkliche Vernachlässigung $\int_{-\infty}^{+\infty} \varkappa\, d\nu$ setzen kann, gleich a ist.

Es sei nun die einfallende Energie

$$\int_0^{\infty} J\, d\nu,$$

dann ist die durchgelassene Energie

$$\int_0^{\infty} J e^{-\varkappa x} d\nu,$$

wobei x die Schichtdicke ist, und die absorbierte Energie wird gleich

$$\int_0^{\infty} J(1 - e^{-\varkappa x})\, d\nu.$$

Vergleicht man diese mit der Energie $J\beta$, die die beiden Spalte von der Breite β durchlassen, so erhält man das Absorptionsvermögen

$$A = \frac{\int_0^\infty J(1 - e^{-\varkappa x})\, d\nu}{J\beta} = \frac{1}{\beta}\int_0^\infty (1 - e^{-\varkappa x})\, d\nu,$$

wobei man einmal J als konstant in dem in Frage kommenden Intervall angenommen hat, was der Fall ist, wobei andererseits die Annahme gemacht ist, daß die Linie schmaler ist als ein Spalt, also bei der Einstellung des Spektrometers auf ν_0 die gesamte Absorption der Linie voll zur Geltung kommt.

Entwickelt man die e-Funktion, so wird

$$A = \frac{1}{\beta}\int_0^\infty \left(\varkappa x - \frac{\varkappa^2 x^2}{2!} + \frac{\varkappa^3 x^3}{3!} - \frac{\varkappa^4 x^4}{4!} + - \cdots\right) d\nu$$

$$= \frac{1}{\beta}\left(xa - \frac{x^2 a^2}{2!}\frac{1}{b}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{x^3 a^3}{3!}\frac{1}{b^2}\frac{\ln 2}{\pi}\frac{1}{\sqrt{3}} - + \cdots\right)$$

Setzt man $\frac{xa}{\beta} = y$ und $\frac{xa}{b} = z$, so ist

$$A = y\,(1 - \delta_1 z + \delta_2 z^2 - \delta_3 z^3 + \delta_4 z^4 - + \cdots),$$

wobei $$\delta_\nu = \frac{1}{(\nu+1)!}\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{\nu}{2}}\frac{1}{\sqrt{\nu+1}}$$

ist.

Der Verlauf der Funktion

$$\frac{A}{y} = (1 - \delta_1 z + \delta_2 z^2 - \delta_3 z^3 + \cdots)$$

wird in der folgenden Fig. 6 graphisch dargestellt, wobei die z logarithmisch aufgetragen sind. Das ist von Vorteil für die Übersichtlichkeit der folgenden Betrachtungen, da dann dem Verhältnis zweier Linienbreiten eine feste Strecke auf der z-Achse entspricht.

Es werde nun der Fall betrachtet, daß der Chlorwasserstoff unter Konstanthaltung des Produktes aus Dichte und Schichtdicke sich ausdehne.

Für die numerischen Abschätzungen werden für die Maximalabsorptionen der Linien Mittelwerte von 80 Proz. und 61 Proz. eingesetzt, da die Linien im wesentlichen übereinstimmen.

Wenn man nun annimmt, daß die integrale Absorption A nur von der Zahl der absorbierenden Moleküle pro Längeneinheit abhängt, dann

bleibt das Produkt $a\,x$ bei der Expansion konstant und z wird der Linienbreite umgekehrt proportional:

$$z = \frac{y\beta}{b}.$$

Es dürfen nun aber nur solche z betrachtet werden, für die die Linienbreite $2b$ höchstens gleich der Spaltbreite β wird, sonst wird unsere Voraussetzung, daß die Linie schmaler als der Spalt sei, verletzt.

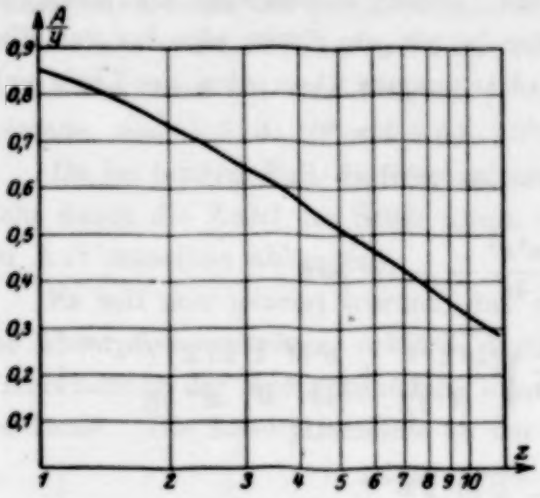


Fig. 6.

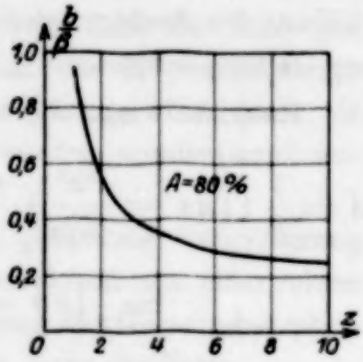


Fig. 7.

Das kleinste z, das diese Bedingungen erfüllt, ist $z = 2{,}25$, denn dann wird für eine bei Atmosphärendruck gemessene mittlere Absorption von 80 Proz. das Absorptionsvermögen

$$\begin{aligned} A = 0{,}8 &= y\,(1 - \delta_1\, z + \delta_2 z^2 - \delta_3 z^3 + \cdots), \\ 0{,}8 &= y\,.\,0{,}713, \\ y &= 1{,}12, \\ b &= \frac{y\beta}{z} = \frac{1{,}12}{2{,}25}\,\beta = \frac{\beta}{2}. \end{aligned}$$

Für kleinere z wird das Verhältnis $\frac{b}{\beta}$ größer als $\frac{1}{2}$, für größere z kleiner als $\frac{1}{2}$ (vgl. Tab. 2 und Fig. 7).

Tabelle 2.

z	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
b/β	0,94	0,54	0,41	0,35	0,31	0,29	0,27	0,26	0,246	0,243

Das Verhältnis b/β nähert sich also für 80 Proz. Absorption einem Grenzwert, nahe bei 0,24, d. h. wenn die Linie schmaler als 0,48

Spaltbreiten wird, läßt sich eine Absorption von 80 Proz. nicht mehr erklären.

Durch die Annahme des Wertes $z_1 = 2{,}25$ für 80 Proz. Absorption ist das zugehörige y festgelegt, und wenn man nun ein z_2 sucht, das die Absorption $A = 61$ Proz. ergibt, wie sie nach der Expansion gefunden wurde, so kommt man auf $z = 4{,}4$, also die Linienbreite hätte sich auf ungefähr die Hälfte erniedrigt, während der Druck nur 0,375 des Anfangsdruckes betrug, d. h. die Linienbreite nimmt schwächer zu als der Druck.

Noch etwas kleinere Linienverbreiterung errechnet man, wenn man die Linie bei Atmosphärendruck schmaler annimmt als den Spalt.

Tabelle 3.

z_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9
z_2	3,1	4,1	5,2	6,8	8,0	9,0	10,3	11,5	12,4
z_1/z_2	0,32	0,49	0,58	0,59	0,62	0,67	0,68	0,695	0,72

Also bei der kleinst möglichen Linienbreite wäre die Verbreiterung etwa gleich 0,75 : 1 gegenüber einer Druckänderung 0,37 : 1.

Nimmt man dagegen die Linie bei Atmosphärendruck breiter an als den Spalt, so würde die formale Rechnung ergeben, daß die Linienbreite etwa dem Druck proportional wachse oder sogar stärker, denn dann faßt der Spalt die unverbreiterte Linie ganz, die verbreiterte aber nur zum Teil und das Verhältnis der Absorptionen im Maximum wird zu klein gemessen.

Es zeigt sich also, daß bei den gemachten Annahmen die gemessene Absorptionsvermehrung sich erklären läßt durch eine Verbreiterung der Absorptionslinie, schon wenn man die Linienbreite dem Druck weniger als direkt proportional setzt, doch ist auch eine stärkere Verbereiterung denkbar bis etwa zu einem quadratischen Gesetz, wie man es bei der Annahme eines Stark-Effektes erwarten sollte.

Es wurde versucht, die Messungen von E. v. Bahr[1]) für die Abschätzung des Gesetzes der Linienverbreiterung zu benutzen; doch da v. Bahr die Absorption der ganzen Bande gemessen hat, andererseits den Grenzdruck, bei dem die Absorption konstant wird, gerade beim Chlorwasserstoff nicht erreicht hat, ließen sich aus diesen Messungen keine weitergehenden Schlüsse ziehen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Linien bei Atmosphärendruck vermutlich zwischen 30 und 120 Å breit sind, in halber Höhe ge-

[1]) l. c.

messen, wobei sich die obere Grenze direkt aus den Absorptionskurven ergibt, die untere aus der Annahme folgt, die Absorptionslinie habe die Form der Fehlerfunktion.

Die beobachtete Absorptionsvermehrung bei Erhöhung des Gesamtdruckes läßt sich erklären durch eine reine Verbreiterung der Absorptionslinie ohne Vermehrung der integralen Absorption $\int_0^\infty \varkappa d\nu$ der Linie.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung von Herrn Prof. Dr. G. Hettner ausgeführt, dem ich für sein stets förderndes großes Interesse zu großem Dank verpflichtet bin.

Trägheit und Äther.

Von **O. Föppl** in Braunschweig.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. August 1925.)

Es wird versucht, die Erscheinungen der Gravitation und der Trägheit durch einen beliebig zusammendrückbaren, reibungsfreien und durch die Massen angezogenen Äther zu erklären. Wie es möglich wäre, diesen Äther als Träger der Lichtfortpflanzung und der elektrischen Erscheinungen sich vorzustellen, wird nicht untersucht.

Die allgemeinste Schwingungsform der festen Materie besteht aus der Longitudinal- oder Druckschwingung in der einen und der Transversal- oder Gleitschwingung in der anderen Richtung (siehe dazu das Buch des Verfassers: Grundzüge der technischen Schwingungslehre, § 27). Die Fortschreitungsgeschwindigkeit der ersteren ist $v_{Dr} = \sqrt{\frac{E}{\mu}}$ und die der letzteren $v_{Gl} = \sqrt{\frac{G}{\mu}}$, wobei mit μ die bezogene Masse, mit E der Elastizitätsmodul und mit G der Gleitmodul bezeichnet sind.

Die flüssige und gasförmige Materie ist dadurch vor der festen Materie ausgezeichnet, daß für sie der Gleitmodul Null ist. Sie kann deshalb keine Gleitschwingungen, sondern nur Druckschwingungen übertragen.

Vom Äther wissen wir, daß er keine Druckschwingungen ausführen kann. Wir schließen daraus unter Berücksichtigung der vorausgehenden Feststellung, daß der Elastizitätsmodul des Äthers Null oder verschwindend klein ist. Wir stellen uns also den Äther als ein Medium vor, das beliebig zusammengedrückt werden kann, ohne daß sich sein Druck dabei ändern würde, oder mit anderen Worten: Die Dichte des Äthers kann nicht festgestellt werden, oder sie kann sich beliebig von Stelle zu Stelle ändern.

Eine weitere Eigenschaft des Äthers ist das Fehlen der Reibung, die sonst bei der Bewegung der einzelnen Teile eines gewöhnlichen Gasvolumens gegeneinander auftritt. Es findet keine Umsetzung der Energie in eine andere Form bei der Fortleitung eines Impulses im Äther statt, und daraus dürfen wir schließen, daß die Vorgänge im Äther nicht mit Reibung verbunden sind.

Ein ideelles Gas, dem wir die beiden zusätzlichen Eigenschaften — nämlich 1. beliebig zusammendrückbar ohne Druckänderung, und 2. Reibungsfreiheit — beilegen, ist aber vorzüglich geeignet, die Erscheinungen zu

erklären, die wir als Trägheits- und Gravitationswirkungen beobachten, und deshalb wollen wir uns mit diesem ideellen Gas etwas näher befassen.

In einem reibungsfreien Gas werden die Teilchen wirr durcheinander schwirren, entsprechend der gesamten Vorgeschichte, auf die jedes Teil zurückzublicken hat. Der Elastizitätsmodul Null besagt, daß die Teilchen sich gegenseitig nicht stören, da sich jedes Teilvolumen beliebig ausdehnt oder zusammenzieht je nach dem Platz, der ihm auf seiner Bahn zur Verfügung steht. Es behindert also kein Teilchen das andere auf seinem Wege, und es bestehen deshalb in unserem ideellen Gas die Bahnen aus geraden Linien, die ohne gegenseitige Störung von den einzelnen Teilchen in wirrem Durcheinander durcheilt werden. In diesem ideellen Gas sind alle die Koordinatensysteme gleichberechtigt zur Beschreibung der Naturvorgänge, in denen die Teilchen gerade Linien als Bahnkurven beschreiben. Eine gegenseitige Anziehung der einzelnen Teilchen stört die geradlinigeren Bahnkurven nicht, da keine Richtung ausgezeichnet ist.

Wir denken uns nun in unser ideelles Gas eine feste Masse m, die im Punkte P konzentriert ist, eingebracht und setzen voraus, daß die ideellen Gasteilchen ebenso von der Masse angezogen werden, wie es bei einem gewöhnlichen Gas der Fall ist. Auf ein Teilchen im Abstand r vom Punkte P soll also eine nach P gerichtete Kraft ausgeübt werden, die gleich $q\frac{m_1}{r^2}$ ist Die Bahnen der Teilchen werden durch die Kraft beeinflußt. Von einem der ausgezeichneten Systeme aus betrachtet, werden die ursprünglich geraden Linien der Ätherbahnen zu Kurven zweiten Grades, ohne daß aber das wirre Durcheinandereilen der Teilchen gestört würde. Für die Teilchen, deren Geschwindigkeit nach P zu gerichtet ist, gehen die elliptischen Bahnen in gerade Linien über. Sie fliegen durch die Masse hindurch und setzen dann auf der entgegengesetzten Seite ungestört ihre Bahn fort, immer mit der Beschleunigung $q\frac{m_1}{q^2}$ nach P hin gerichtet. Die resultierende Beeinflussung der Masse durch jedes hindurchfliegende Teilchen ist bei allen Geschwindigkeiten Null, da die Bahn zum Massenpunkt symmetrisch ist: In gleichen Zeitabständen *vor* und *nach* dem Augenblick des Durchfliegens ist das Teilchen gleich weit von der Masse entfernt. Ebenso ist die resultierende Beeinflussung der Masse durch ein Teilchen Null, das sich auf einem Kegelschnitt um die Masse bewegt.

Nach der Masse zu werden von *allen* Seiten gleichmäßig Ätherteilchen beschleunigt. Es ist deshalb keine ausgezeichnete Richtung vor-

handen, und wir können sagen: Die Masse ruht im Äther. Es ist auch gleichgültig, mit welcher Geschwindigkeit die Masse m_1 von einem an eine ferne Masse m_3, die die Ätherbahnen nicht stört, geknüpften Koordinatensystem K aus betrachtet im Äther schwebt: Die Bahnen der Ätherteilchen im Koordinatensystem K sind ganz unabhängig von der Geschwindigkeit v, die die Masse m_1 in diesem Koordinatensystem hat, immer wieder Kurven zweiten Grades, so daß m_1 bei beliebiger Geschwindigkeit v mit dem gleichen Recht als gegen dem Äther ruhend angesprochen werden kann.

Das Bild erleidet eine Störung, wenn wir die Masse m_1 gegen m_3 durch eine zwischen beiden wirkende und vielleicht durch ein langes Seil übertragene Kraft beschleunigen — die „Anziehungskraft" zwischen den beiden Massen ist wegen der großen Entfernung ausdrücklich ausgeschlossen —. Solange die Kraft wirkt, werden die elliptischen Bahnen der Ätherteilchen in der Umgebung von m_1 gestört. Das Anziehungszentrum P wird verlegt und damit die Bahn eines jeden Teilchens geändert. Sobald die Kraft zu wirken aufhört, hat zwar jedes Teilchen eine andere Bahn, die aber unverändert wieder eine Kurve zweiten Grades ist. Im ganzen ist deshalb das Bild ungeändert, wie es vorher war und die neue Geschwindigkeit hat zwischen Masse und Äther im ganzen keine Veränderung gebracht. Man müßte deshalb mit mehr Recht die Wirkung der Kraft statt in der Geschwindigkeitsänderung der Masse in der Verlegung des Ätherfeldes suchen, das durch die Masse beeinflußt ist. Der Äther wäre demnach der Träger der Trägheit, die darin besteht, daß die Ätherteilchen in ihren Bahnen nicht gestört sein wollen und daß eine Geschwindigkeitsänderung der Masse durch eine Kraft erzwungen wird, die eine Verlegung der elliptischen Bahnen der Ätherteilchen zur Folge hat.

Die bis hierher genannten Eigenschaften des Äthers genügen vollständig zur Beschreibung der Trägheits- und Gravitationserscheinungen, die uns bekannt sind: Wir nehmen z. B. an, es seien zwei Massen m_1 und m_2 im Äther so angeordnet, daß sich ihre Bahnen gegenseitig beeinflussen. Jede Masse ruht in dem sie umgebenden Äther, und sie beschleunigt ihn von allen Seiten gleichmäßig. Von einer dritten weit entfernten und deshalb nicht störenden Masse m_3 oder vom Koordinatensystem K aus gesehen, liegt aber die Masse m_1 in einem Ätherfeld, das von m_2 beschleunigt wird und umgekehrt. Wenn m_1 so groß gegen m_2 ist, daß wir die von m_2 herrührende Ätherbeschleunigung vernachlässigen können, dann führt m_2 eine elliptische Bahn um m_1 aus, ähnlich wie ein Ätherteilchen, das wir an seine Stelle gesetzt denken können. Berücksichtigen

wir auch die Beschleunigung, die m_2 dem Äther erteilt, so führen beide Massen elliptische Bahnen um den gemeinsamen Schwerpunkt aus. Hat m_2 zu Beginn der Betrachtung keine Geschwindigkeit gegen m_1, so verleiht die gegenseitige Ätherbeschleunigung beiden eine sich dauernd steigernde Relativsgeschwindigkeit, bis die Massen m_1 und m_2 selbst in gegenseitige Berührung kommen. Da die Massen nicht reibungsfrei sind wie der Äther, so findet im Augenblick des Zusammenstoßes eine Abweichung von den üblichen Ätherbahnen statt: Die Massen prallen aufeinander auf und verlieren dabei ihre relative Geschwindigkeit, oder m_2 ruht in der Folge auf m_1. Das Ruhen von m_2 auf m_1 heißt aber auch, daß die Masse m_2 nicht die Beschleunigung des sie umgebenden Äthers relativ zu m_1 mitmacht oder selbst gegen den umgebenden Äther beschleunigt ist. Um die Masse m_2 gegen den Äther zu beschleunigen, muß eine Kraft auf m_2 wirken, und das ist der Auflagedruck der Unterlage. Eine unmittelbare Beeinflussung der Massen gegeneinander (Gravitation) gibt es bei dieser Überlegung nicht. Die an der Masse auftretenden Kräfte haben immer eine Beschleunigung der Masse gegen den umgebenden Äther zur Folge. Beim freien Fall tritt keine Beschleunigung der Masse gegen den umgebenden Äther auf; es wird auch keine Kraft auf den frei fallenden Körper ausgeübt. Im Gegensatz dazu wird ein auf der Erde aufliegender Körper gegen den umgebenden Äther beschleunigt und diese Beschleunigung wird durch die an ihm tatsächlich angreifende Kraft, den Auflagedruck, erzwungen. Es ist dabei auch selbstverständlich, warum schwere und träge Massen gleich groß sind: Beide Werte decken den gleichen Begriff, der aus der Beschleunigung der Masse gegen den Äther abgeleitet ist.

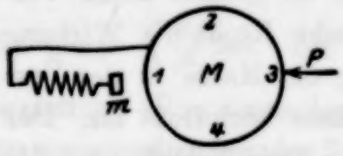


Fig. 1.

Wir wollen die Betrachtung noch an einem Stein mit der Masse M verfolgen (Fig. 1), der in weiter Entfernung von anderen Massen im Weltenraum schwebt. Auf diesem Stein von kugelförmiger Oberfläche soll zuerst das Gravitationsfeld von M mit Hilfe einer Federwage und einer Hilfsmasse m ausgemessen werden: Wir stellen an den vier Punkten 1, 2, 3, 4 gleiche Durchbiegung der Feder fest. Dann werde auf den Stein eine Kraft P in Richtung 3, 1 von fernher durch ein Seil übertragen, die gerade so groß ist, daß sie dem Stein eine Beschleunigung g von 9,81 m/sec erteilt. Wir können jetzt mittels unserer Federwage feststellen, daß die Masse m auf der Seite 1 um den Betrag mg scheinbar stärker von der Masse des Steines angezogen wird als an den Stellen 2

und 4. Auf der Seite 3 wird m um den gleichen Betrag scheinbar weniger angezogen. Genau die gleiche Beobachtung machen wir aber auch, wenn in der Figur rechts vom Stein die Erde liegt und die Kraft P als Auflagedruck ausgeübt wird. Der Auflagedruck ist also bezüglich des Steines in seiner Wirkung vollständig gleichbedeutend mit einer den Stein gegen den Äther beschleunigenden Kraft. Es ist deshalb das Nächstliegende, die beiden vollständig gleichen Wirkungen auf die gleiche Ursache (Beschleunigung des Steines gegen den umgebenden Äther) zurückzuführen, wie es hier geschieht. Wenn man die Auflagekraft auf andere Ursachen zurückführt als die beschleunigende Kraft, muß man die Schwierigkeit hinnehmen, die Gleichheit von schwerer und träger Masse als eine unerklärte Erscheinung hinstellen zu müssen.

Bei der Bewegung von zwei Massen gegeneinander tritt im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung weder die Gravitation als Fernkraft noch die Beschleunigung der Masse gegen den Äther in die Erscheinung. Die Massen ruhen in dem sie umgebenden Äther und dadurch, daß der Äther selbst beschleunigt ist, beschreiben sie relativ zueinander Bahnen. Solange die Massen gegeneinander bewegt sind, kann die Bewegung von m_2 relativ zu m_1 nicht mit einer auf m_2 aufgestellten Federwage bestimmt werden, da m_2 zum umgebenden Äther in Ruhe ist. Im Gegensatz dazu kann die Beschleunigung einer Masse, auf die eine wirkliche Kraft — auch Auflagedruck — ausgeübt wird, durch Messungen mittels der Federwage, wie wir vorhin sahen, bestimmt werden, da die Masse relativ zum Äther durch die Kraft beschleunigt wird.

Die ausgezeichneten Koordinatensysteme. Ein Koordinatensystem ist in ausgezeichneter Weise zur Beschreibung der Naturgeschehnisse geeignet, wenn keines seiner Punkte eine beschleunigte Bewegung gegen den Äther ausführt. Von einem dieser ausgezeichneten Systeme betrachtet, unterscheiden sich die übrigen durch die Größe und die Richtung der Relativgeschwindigkeit. Es gibt also ∞^3 verschiedene Systeme, die alle mit dem gleichen Recht als gleichberechtigt oder als gegen den Äther ruhend angesprochen werden können. Wenn wir eines dieser Systeme geradlinig beschleunigen, so führen wir es nur in ein anderes gleichberechtigtes über. Wenn nur eine Masse, auf die keine Kraft wirkt, in dem ausgezeichneten System vorhanden ist, so ruht sie entweder oder sie führt eine geradlinige Bewegung mit gleichbleibender Geschwindigkeit im ausgezeichneten Koordinatensystem aus. In den ausgezeichneten Koordinatensystemen sind die Bahnen des durch die Gegenwart von Masse nicht gestörten Äthers gerade Linien, während die Äther-

teilchen in allen übrigen Koordinatensystemen gekrümmte Bahnkurven beschreiben.

Befindet sich eine Masse im Koordinatensystem, so erleidet der Äther in der Umgebung der Masse eine Unstetigkeit. Wir werden deshalb zweckmäßig den Koordinatenanfangspunkt in unendliche Entfernung von allen Massen legen, damit er sich außerhalb des Störungsgebietes befindet. Sind mehrere Massen im Raume gelegen, so werden die Räume, in denen sie liegen, sich gegenseitig durch die Anziehung des Äthers durch die Massen stören. Der Äther, in dem die eine Masse liegt, wird durch die andere Masse relativ zur anderen Masse beschleunigt. Aus dieser Beschleunigung und der Anfangsbewegung der betreffenden Masse gegen das Bezugsystem ergibt sich die Bahnkurve im Koordinatensystem.

Wir nehmen zuerst an, es sei nur ein Körper im Weltenraum aufgestellt. Dieser ruht dann zum Äther; es wird aber der Äther in der Umgebung des Körpers in einen Beschleunigungszustand versetzt, dessen Intensität umgekehrt verhältnisgleich r^2 ist.

Wenn ein zweiter Himmelskörper b in die Nähe des ersten Himmelskörpers a gerät, so ist die Bewegung beider dadurch gekennzeichnet, daß sie zum Äther keine Beschleunigung haben und daß anderseits der Äther durch einen jeden von ihnen eine Beschleunigung verhältnisgleich $\frac{m}{r^2}$ erleidet. Die relative Geschwindigkeit beider Körper gegeneinander ist von der Anfangsgeschwindigkeit abhängig. Die relative Beschleunigung beider erhält man, wenn man die Beschleunigung eines jeden der beiden Körper relativ zu einem entfernt liegenden Punkt im ungestörten Raum betrachtet: a erleidet relativ zu O eine Beschleunigung $q\frac{m_b'}{r^2}$ nach b hin und b eine Beschleunigung $q\frac{m_a}{r^2}$ nach a hin. Wir definieren den Schwerpunkt S durch $m_a : m_b = r_b : r_a$. Es folgt, daß m_a und m_b in einem bestimmten Augenblick eine den Massen umgekehrt verhältnisgleiche oder den Abständen von S proportionale Beschleunigung zum ungestörten Raume, d. h. in jedem ausgezeichneten Koordinatensystem haben, und daraus folgt weiter, daß der oben festgelegte ideelle Punkt S relativ zum ungestörten Raume ruht (d. h. keine Beschleunigung hat).

Es ist zweckmäßig, das Koordinatensystem so zu legen, daß der Schwerpunkt von $m_a + m_b$ in zwei aufeinanderfolgenden Augenblicken in ihm am gleichen Orte zu liegen kommt. Denn die eben angestellte

einfache Überlegung zeigt, daß der Schwerpunkt in diesem System dauernd in Ruhe bleibt.

Es ist aber zu beachten, daß das Schwerpunktkoordinatensystem nicht etwa an den Schwerpunkt als Koordinatenanfangspunkt geheftet werden darf, da der Äther in der Umgebung des Schwerpunktes eine beschleunigte Bewegung nach dem schwereren Körper m_a zu erfährt. Das Schwerpunktkoordinatensystem ist vielmehr an eine Masse m_c, die in so weiter Entfernung von m_a und m_b liegt, daß die Ätherbeschleunigung beider keine Störung mehr in dieser Stelle hervorrufen, als Koordinatenanfangspunkt zu befestigen. m_c ist dabei so zu wählen, daß der Schwerpunkt zu ihm in Ruhe ist.

So haben wir für die Beschreibung der Bewegung der Gestirne ein ausgezeichnetes Koordinatensystem kennengelernt: das Schwerpunktkoordinatensystem. Es ist dasselbe, das auch bisher schon zur Beschreibung der Bewegungen der Gestirne verwendet worden ist. Die Koordinatensysteme, die an m_a oder m_b dauernd geknüpft sind, sind nicht geeignet zur Beschreibung der Bewegung, da sich m_a und m_b in beschleunigten Ätherfeldern befinden. Die Überlegung hat uns also geführt zu einem in bezug auf Beschleunigungen absoluten und in bezug auf Geschwindigkeiten relativen Raum. In diesem Raum ist allerdings eine Geschwindigkeit ausgezeichnet, das ist die mittlere Geschwindigkeit der in der Zeiteinheit durch ein Volumelement durchgehenden Ätherteilchen. In Übereinstimmung mit dieser Feststellung ist in der Welt auch tatsächlich ein Komplex von Koordinatensystemen ausgezeichnet: Diejenigen Systeme, die an eine wirkliche Masse geknüpft sind; sie haben alle im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit verschwindend geringe Geschwindigkeiten von höchstens 300 km/sec gegeneinander. Eine vollkommene Relativität würde aber verlangen, daß die Massen sich mit beliebigen Geschwindigkeiten gegeneinander bewegen würden. Es kann vermutet werden, daß die durch die Ätherbahnen ausgezeichnete mittlere Geschwindigkeit mit der durch die Lage der Weltenmassen ausgezeichneten Geschwindigkeit angenähert übereinstimmt.

Die vorstehenden Überlegungen sind aufgebaut allein auf den Erfordernissen, die die Mechanik an den Äther stellt. Ob und wie es möglich ist, mit dem beschriebenen Äther auch die Fernwirkungen der Elektrizität und des Lichtes zu erklären, soll nicht untersucht werden.

Über den Einfluß der Entgasung einer von Kathodenstrahlen getroffenen Metallplatte auf die ausgelöste Elektronenstrahlung[1]).

Von **Carl Tingwaldt** in Berlin.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. August 1925.)

Die Elektronenstrahlung einer von Kathodenstrahlen getroffenen Metallplatte wird untersucht. Dabei wird gezeigt, daß die Abhängigkeit dieser Strahlung von dem Einfallswinkel der primären Kathodenstrahlung bei im Hochvakuum entgasten Metallen verschwindet.

Baltruschat und Starke[2]) bestätigten bei Wiederholung der bekannten früheren Versuche von Austin und Starke[3]), die zur Entdeckung der sekundären Kathodenstrahlen führten, daß die Elektronenstrahlung einer von Kathodenstrahlen getroffenen Metallplatte sich mit wachsendem Einfallswinkel der Primärstrahlung vergrößert. Die dabei benutzten Metallplatten waren nicht vorher im Vakuum entgast. Aus den Untersuchungen von Millikan und seinen Schülern[4]), besonders aber von Farnsworth[5]), folgt, daß bei senkrechtem Einfall der primären Kathodenstrahlen die Rückstrahlung des Reflektors in hohem Maße von seiner Gasbeladung abhängig ist. Es liegt nahe, auch die Winkelabhängigkeit der Rückstrahlung bei im Hochvakuum entgasten Reflektoren zu untersuchen. Diese Aufgabe ist in der vorliegenden Arbeit ausgeführt. Außerdem wurden die Versuche von Farnsworth wiederholt und eine befriedigende Übereinstimmung erzielt. Dadurch sind auch die früheren Resultate von v. Baeyer[6]) bestätigt, die ergaben, daß bei ganz langsamen primären Kathodenstrahlen bis etwa 10 Volt die Rückstrahlung des Reflektors vorwiegend durch reine Reflexion am Reflektor entsteht.

Die Einrichtung der Versuchsröhre (Fig. 1) ähnelt durchaus der Anordnung von Baltruschat und Starke[7]). Sie unterscheidet sich in der Hauptsache nur durch das Fehlen jeglicher Schliffe und Kittungen und durch die Möglichkeit, den Reflektor im Vakuum bis auf helle Rotglut zu erhitzen, wodurch Gasreste aus dem Metall ausgetrieben werden.

---

[1]) Auszug aus der Berliner Dissertation.
[2]) M. Baltruschat u. H. Starke, Phys. ZS. **23**, 403, 1922.
[3]) L. Austin u. H. Starke, Ann. d. Phys. **9**, 271, 1902.
[4]) L. E. Macallister, Phys. Rev. **21**, 122, 1923.
[5]) H. E. Farnsworth, Phys. Rev. **20**, 358, 1922.
[6]) O. v. Baeyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 96 u. 953, 1908.
[7]) l. c.

Zwei Kupferstäbe *a*, *a* (s. Fig. 1) bilden die Stromleitungen zur Wehneltkathode *K*. Zwischen *K* und der Anode *A* wird das beschleunigende Feld gelegt. Die übrigen Metallteile des Versuchsgefäßes erhalten dasselbe Potential wie *A*. Unter dem Einfluß des beschleunigenden Feldes gelangen die aus der Kathode austretenden Elektronen durch das Diaphragmaröhrchen *D* in den Beobachtungsraum *B*, wo sich der Reflektor *R* befindet. Er besteht aus dünnem Pt-Blech (0,02 mm) und ist zur Versteifung an den Rändern an einem Glasrahmen festgeschmolzen. Von den Rändern aus ist das Pt-Blech mehrfach eingeschnitten (s. Fig. 1), um es bequem elektrisch glühen zu können. Die Stromzuführunges des Glühstromes werden von dünnen Cu-Bändern gebildet, die in losen Windungen um die Achse des Glasrahmens gelegt sind. Auf der Achse

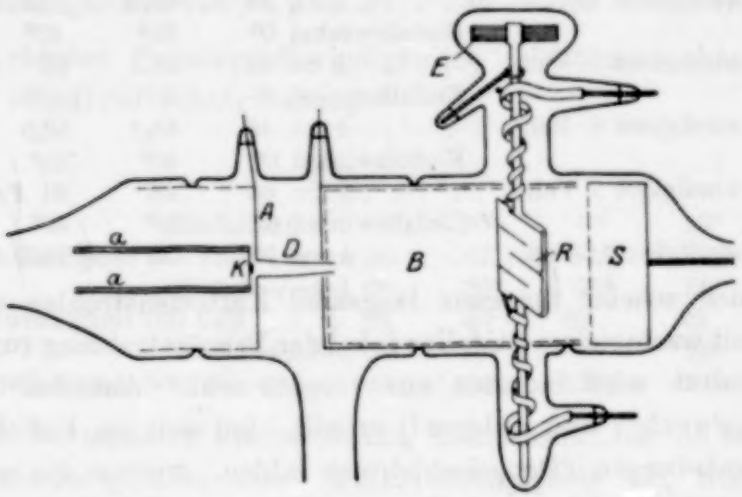


Fig. 1.

ist ferner ein Stab *E* aus weichem Eisen befestigt, der von außen durch einen Magneten bewegt werden kann und so die Drehung des Reflektors vermittelt. *S* ist ein Schutzschild, welches den Zweck hat, die seitlich an dem Reflektor vorbeifliegenden Elektronen aufzufangen. Außerdem ist die ganze Versuchsröhre außen mit Cu-Draht umwickelt, um durch Wirbelströme alle Metallteile im Innern erwärmen zu können.

Das Hochvakuum wurde, wie üblich, durch Diffusionspumpen hergestellt.

Nachdem sämtliche Metallteile des Versuchsgefäßes mehrere Stunden im Hochvakuum erhitzt waren und überdies der Reflektor mehrere Stunden auf heller Rotglut gehalten war, wurden die Versuche über die Abhängigkeit der Rückstrahlung von dem Einfallswinkel der primären Strahlung ausgeführt. Gemessen wurde einerseits der vom Reflektor *R*

abfließende Strom J_1, andererseits der von dem den Beobachtungsraum B umschließenden Käfig abfließende Strom J_2. Die von R ausgehende Rückstrahlung, ausgedrückt in Prozenten der einfallenden Strahlung, ist dann das Reflexionsvermögen $k = \frac{J_2}{J_1 + J_2} \cdot 100$ Proz. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1, 2 und 3 angegeben. Unter dem Einfallswinkel wird hier wie in der Optik der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und dem Einfallslot verstanden. Senkrechter Inzidenz entspricht also der Einfallswinkel 0^0.

Für ganz geringe Primärgeschwindigkeiten bis 12 Volt gilt:

Tabelle 1[1]).

	Einfallswinkel 0^0	30^0	45^0	
Primärgeschwindigkeit 4 Volt	$k =$ 39	48,5	77,5	Proz.
	Einfallswinkel 0^0	25^0	45^0	60^0
Primärgeschwindigkeit 5 Volt	$k =$ 42	46,5	65	73 Proz.
	Einfallswinkel 0^0	30^0	45^0	60^0
Primärgeschwindigkeit 6 Volt	$k =$ 45	45,5	52,5	62 Proz.
	Einfallswinkel 0^0	40^0	62^0	
Primärgeschwindigkeit 7 Volt	$k =$ 46	48	61	Proz.
	Einfallswinkel 0^0	30^0	60^0	
Primärgeschwindigkeit 12 Volt	$k =$ 50	50	52,5	Proz.

Hiernach scheint für ganz langsame Kathodenstrahlen die Rückstrahlung mit wachsendem Einfallswinkel der Primärstrahlung zuzunehmen. Dieses Resultat wird indessen nur vorgetäuscht. Aus den Versuchen von Farnsworth[2]) und anderen[3]) erhellt, daß sich am Reflektor negative Flächenladungen (Doppelschichten) bilden, welche die ganz langsamen primären Strahlen beeinflussen. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, wird ja auch die Winkelabhängigkeit mit wachsender Primärgeschwindigkeit geringer. Kompensiert man die negative Flächenladung an der Oberfläche des Reflektors durch ein von außen angelegtes positives Potential, so verschwindet die Winkelabhängigkeit der Rückstrahlung.

---

[1]) Wurde der Reflektor durch einen Magneten von außen in die gewünschte Lage gedreht und dann der Magnet zur Vermeidung störender Wirkungen entfernt, so blieb der Reflektor gewöhnlich nicht in derselben Lage stehen, sondern nahm infolge der elastischen Wirkungen der um die Reflektorachse gelegten Cu-Bänder eine andere Lage ein. Daher war es nicht möglich, die Werte von k in einer und derselben Kolonne der Tabellen 1, 2 und 3 auf dieselben Einfallswinkel zu beziehen.

[2]) l. c.

[3]) Siehe hierzu die Arbeiten von O. v. Baeyer u. Tool, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 569, 1911; E. Gehrcke u. R. Seeliger, ebenda **15**, 438, 1913; R. Vieweg, Ann. d. Phys. **74**, 146, 1924; A. Janitzky, ZS. f. Phys. **31**, 277, 1925.

Bei den Versuchen in der vorliegenden Arbeit genügte es, wie wenigstens qualitativ gezeigt werden konnte, dem Reflektor ein positives Potential von 1,8 Volt zu geben, um angenähert den Einfluß der negativen Flächenladungen zu kompensieren. Nach der Kompensation änderten sich die Werte von Tabelle 1 folgendermaßen:

Tabelle 2.

	Einfallswinkel	0^0	20^0	42^0	55^0	65^0
Primärgeschwindigkeit 4 Volt . .	$k =$	40	39	37,5	38	39,5 Proz.
	Einfallswinkel	0^0	30^0	47^0	60^0	
Primärgeschwindigkeit 6 Volt . .	$k =$	45	42,5	40,5	43 Proz.	
	Einfallswinkel	0^0	20^0	42^0	60^0	
Primärgeschwindigkeit 7 Volt . .	$k =$	47	46,5	43	45,5 Proz.	
	Einfallswinkel	0^0	30^0	50^0	60^0	
Primärgeschwindigkeit 12 Volt . .	$k =$	47	47	46	46 Proz.	

Bei größeren Primärgeschwindigkeiten erhält man ohne Kompensation der negativen Flächenladung:

Tabelle 3.

	Einfallswinkel	0^0	20^0	40^0	50^0	
Primärgeschwindigkeit 20 Volt . .	$k =$	50	51	51,5	51,5 Proz.	
	Einfallswinkel	0^0	20^0	35^0	60^0	75^0
Primärgeschwindigkeit 100 Volt . .	$k =$	88	88	89	92	93,5 Proz.
	Einfallswinkel	0^0	15^0	40^0	75^0	
Primärgeschwindigkeit 500 Volt . .	$k =$	126	125,5	125,5	129 Proz.	

Wird die negative Flächenladung kompensiert, so ist bei größeren Primärgeschwindigkeiten eine Winkelabhängigkeit der Rückstrahlung ebensowenig zu bemerken. So ist z. B. für 100 Volt Primärgeschwindigkeit:

Einfallswinkel	0^0	30^0	60^0	75^0
$k =$	77	77	78	79 Proz.

Ein Vergleich mit Tabelle 3 zeigt, daß bei den größeren Primärgeschwindigkeiten ganz im Gegensatz zu den kleineren Primärgeschwindigkeiten das Reflexionsvermögen durch Anlegen des Hilfspotentials merkbar vermindert wird. Dies erklärt sich einfach aus der Tatsache, daß die von den schnelleren Kathodenstrahlen ausgelöste Sekundärstrahlung beträchtliche Mengen langsamer Strahlen enthält, die durch das Hilfspotential beeinflußt werden.

Aus den Tabellen 1 bis 3 ist zusammenfassend zu schließen, daß die Rückstrahlung eines entgasten Reflektors für alle hier untersuchten Geschwindigkeiten der primären Kathodenstrahlung von dem Einfallswinkel weitgehendst unabhängig ist.

Eine Abhängigkeit der Rückstrahlung von der Temperatur des Reflektors konnte übereinstimmend mit Macallister[1]) ebenfalls nicht nachgewiesen werden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. O. v. Baeyer für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge bei Ausführung derselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet, die die Beschaffung der notwendigen Apparate ermöglichte.

[1]) l. c.

Die photographische Wirkung von H-Strahlen aus Paraffin und Aluminium.

Von **Marietta Blau** in Wien.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 11. August 1925.)

Es wird nachgewiesen, daß H-Strahlen auf die photographische Platte einwirken. Die Untersuchungen werden mit H-Strahlen aus Paraffin und Aluminium durchgeführt, wobei als Primärstrahlenquelle die α-Strahlung von Poloniumpräparaten verwendet wird.

Im Jahre 1914 hat E. Marsden[1]) gefunden, daß in Wasserstoff, der von α-Strahlen durchquert wird, aus einigen der getroffenen Moleküle Wasserstoffkerne fortgestoßen werden, deren Geschwindigkeit größer ist als die der α-Strahlung. Die Untersuchungen über H-Strahlen wurden später von E. Rutherford[2]) und seinen Mitarbeitern fortgesetzt. Weitere Untersuchungen von E. Rutherford und J. Chadwick[3]) sowie in Wien von G. Kirsch und H. Pettersson[4]) ergaben, daß α-Teilchen auch aus den Atomen anderer Elemente H-Kerne großer Geschwindigkeit lostrennen können. Bei all diesen Versuchen wurden die H-Teilchen durch ihre typischen Szintillationen, die sie auf einem Zinksulfidschirm hervorbringen, nachgewiesen. Eine objektive Beobachtungsmethode solcher weitreichenden H-Teilchen lieferten die Untersuchungen von D. Bose[5]) und in jüngster Zeit von P. M. S. Blackett[6]), die mit einer etwas modifizierten Wilsonschen Kondensationsmethode arbeiteten. Da jedoch diese Methode experimentell außerordentlich schwierig und zeitraubend ist (Blackett findet bei seinen Versuchen mit Stickstoff unter etwa 270000 aufgenommenen Bahnspuren von schnellen α-Teilchen aus ThC nur acht mit deutlich erkennbaren H-Strahlbahnen) und außerdem wenigstens vorläufig nur für H-Strahlen, die aus Substanzen im gasförmigen Zustand emittiert werden, mit sicherem Erfolg benutzt wurde, habe ich auf Anregung von Herrn Dr. H. Pettersson untersucht, ob H-Strahlen durch ihre photographische Wirkung einer objektiven Beobachtung zugänglich gemacht werden

---

[1]) E. Marsden, Phil. Mag. **27**, 824, 1914.

[2]) E. Marsden und W. C. Lautsberry, ebenda **30**, 240, 1915. E. Rutherford, ebenda **37**, 537, 1919.

[3]) E. Rutherford und J. Chadwick, ebenda **42**, 809, 1921; **44**, 417, 1922.

[4]) G. Kirsch und H. Pettersson Wien. Ber. **132** [2a]; Mitt. a. d. Rad.-Inst. Nr. 160, 1923; Phys. ZS. **25**, 588, 1924.

[5]) D. Bose, Phys. ZS. **17**, 388, 1916; ZS. f. Phys. **12**, 207, 1923.

[6]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London **107**, 349. 1925.

können. Die Annahme, daß auch diese Korpuskularstrahlung photographisch wirksam ist, wird durch ihre Fähigkeit, Szintillations- und Ionisatonswirkungen hervorzurufen, nahegelegt. Mühlestein[1]) erwähnt bereits in seiner 1922 erschienenen Arbeit über „Les traces des particules α" die Möglichkeit eines photographischen Nachweises von H-Strahlen, doch haben seine Versuche, die ohne nähere Angabe der Versuchsanordnung mitgeteilt werden, zu keinem Erfolg geführt.

Die Schwierigkeit des photographischen Nachweises von H-Strahlen liegt vor allem in der geringen Anzahl der selbst durch verhältnismäßig starke α-Strahlenquellen ausgelösten H-Partikeln; bei den dadurch notwendigen langen Expositionszeiten macht sich nicht nur die Wirkung eventuell von der Strahlenquelle ausgehender β- und γ-Strahlen bemerkbar, sondern es werden auch die verschiedenen in der Literatur unter dem Namen Colson-Russel-Effekt[2]), Metallstrahlen, Photoaktivität usw., beschriebenen Erscheinungen von Einfluß. Außerdem zeigt bekanntlich auch jede nicht exponierte Platte bei noch so sorgfältiger Behandlung nach dem Entwicklungsprozeß eine gewisse Anzahl geschwärzter Körner, wodurch das Erkennen sehr schwacher, nur unter dem Mikroskop wahrnehmbarer Schwärzungen erschwert wird.

Plattenmaterial. Für die folgenden Versuche wurden verschiedene in der Literatur empfohlene Plattensorten verwendet. Am besten haben sich die zuerst von Michl[3]) für α-Strahlaufnahmen benutzten „photomechanischen Platten" von Jahr (Dresden) bewährt. In letzter Zeit wurden zu den Versuchen auch Lainer-Diapositivplatten (Brillant) herangezogen, die in mancher Hinsicht Vorteile gegenüber den Jahr-Platten bieten. Sie zeigen nämlich ein noch feineres Korn, sind gegen rotes Licht, das beim Manipulieren in der Dunkelkammer nicht immer zu vermeiden ist, noch unempfindlicher und lassen die Wirkung der β- und γ-Strahlen gegenüber der der α-Strahlen noch stärker zurücktreten. Ein Nachteil dieser Platten ist, daß das Korn bei Entwicklungszeiten, die bei solchen Versuchen notwendig kürzer gehalten werden müssen als bei Lichtaufnahmen üblich, bräunlich und durchscheinend ist, was ein Beobachten unter dem Mikroskop erschwert.

Präparate. Als Strahlungsquellen wurden bei den meisten Versuchen Poloniumpräparate verwendet, für deren Herstellung ich Frau Dr. E. Rona auch an dieser Stelle bestens danke. Sie wurden durch

[1]) E. Mühlestein, Arch. sc. phys. et nat. **127**, 38, 1922.
[2]) E. Rumpf, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **19**, 214, 1922.
[3]) W. Michl, Wien. Ber. **121**, 1431, 1912; **123**, 1955, 1914.

Elektrolyse aus radiumfreier RaD-Lösung gewonnen. Das Polonium wurde kathodisch auf Gold- oder Platinstreifen von 2 bis 2,5 mm Breite niedergeschlagen, die ungefähr 4 bis 6 mm tief in die Lösung tauchten. Die Stärke der Präparate variiert in den einzelnen Fällen zwischen 100 und 550 st. E. Die Strombedingungen bei der Elektrolyse waren so gewählt, daß nur Polonium, nicht aber RaD und RaE abgeschieden werden konnten. Trotzdem war es in den wenigsten Fällen zu vermeiden daß Spuren von RaE gleichzeitig mit Polonium an der Kathode auftraten. Es wurde dann das Abklingen des RaE durch vier bis fünf Halbwertszeiten abgewartet, bevor mit den Versuchen begonnen wurde. Alle verwendeten Präparate waren frei von RaD, wie sich aus dem Abklingen ihrer α- und β-Aktivität ergab. Das stärkste verwendete Präparat — etwa 550 st. E. pro 8 mm² — wurde durch Destillation im Wasserstoffstrom gewonnen; zur Vermeidung einer durch die Bildung von Poloniumwasserstoff eventuell möglichen Poloniumverseuchung wurde das Palladiumblech nach der Destillation im Sauerstoffstrom oxydiert. Alle Poloniumpräparate zeigten auch nach Abklingen von RaE eine schwache β- oder γ-Aktivität, die wegen der Kleinheit des Effektes auf ihr Durchdringungsvermögen nicht weiter untersucht werden konnte. Sie ist wahrscheinlich auf die von Russell und Chadwick[1]) entdeckte γ-Strahlung von Polonium und auf sekundäre γ-Strahlung, die von den α-Strahlen des Poloniums in ihrer Gold- bzw. Platin- und Palladiumunterlage ausgelöst wird, zurückzuführen. Am kleinsten ist dieser Effekt im Falle des Palladiums besonders im Hinblick auf die große α-Aktivität des Präparats. Der Strom betrug, in einer mit Wulfschem Elektrometer versehenen Topfanordnung (Zylinder von 10 cm Radius und 18 cm Höhe) gemessen, nur etwa $1 \cdot 10^{-5}$ st. E. Schließlich wurden für eine Reihe von Versuchen dünnwandige Kapillaren, ausgekleidet mit Paraffin und gefüllt mit Radon von 10 bis 20 mC, verwendet, für deren Herstellung ich Herrn M. Kindinger zu Dank verpflichtet bin.

Versuche mit streifender Inzidenz. Es war zunächst geplant, die Versuche nach den von Michl[2]) zur Darstellung der photographischen Wirkung von α-Strahlen ausgearbeiteten Methoden durchzuführen.

Treffen nämlich α-Partikeln streifend auf die photographische Platte, so erhält man unter dem Mikroskop erkennbare, ganz ausgeprägt gerichtete Punktfolgen, deren jede der Bahn einer α-Partikel entspricht; die Länge der

[1]) A. S. Russell und J. Chadwick, Phil. Mag. 27, 112, 1914.
[2]) Michl, l. c.

Punktreihen ist nach Michl ein Maß für die Reichweite der α-Partikel in der Gelatine der Platte. Da die Abnahme der Energie der H-Teilchen beim Durchsetzen von Materie, wie sich aus den Absorptionskurven von Marsden[1]) ergibt, nach ähnlichen Gesetzen erfolgt wie bei α-Partikeln, so war zu erhoffen, daß die Bahnen von H-Partikeln entsprechend ihrer größeren Reichweite auf der photographischen Platte als Punktfolgen größerer Länge erkennbar sind.

Als H-Strahlenquelle diente in allen Fällen Paraffin, das sich hierzu wegen seines großen Wasserstoffgehaltes besonders eignet. Es wurde in Dünnschnitten von etwa 30 μ Stärke verwendet und unmittelbar über das Präparat gelegt. Außerdem wurden, um auf alle Fälle eine direkte Wirkung der α-Strahlung des Poloniums auszuschalten, Absorptionsfolien aus Glimmer- oder Kupferfolie von einer Gesamtabsorption von mindestens 4 cm Luftäquivalent verwendet. Zunächst wurden durch viele Vorversuche die günstigsten Bedingungen zur Darstellung streifender H-Strahlenbahnen ermittelt und schließlich folgende Anordnung, die im wesentlichen schon von Michl verwendet wurde, am zweckmäßigsten befunden.

Das Präparat, bedeckt mit Paraffin- und Absorptionsfolie, wurde auf einen Karton geheftet und mit einem dünnen Eisenblech [Eisen greift die photographische Platte nicht an][2]), in das ein Spalt von 2,5 mm Länge und 0,5 mm Breite geschnitten war, überdeckt. Senkrecht zum Präparat wurde gerade über dem Spalt und parallel zu diesem die photographische Platte durch einen Eisenblock gestützt aufgestellt. Der Schichtseite der Platte gegenüber lehnte im Abstand eines dünnen Kartonstückes eine Glasplatte, so zwar, daß die Strahlung in den Raum zwischen den beiden Platten eintreten konnte. Diese Anordnung hat den großen Vorteil, daß, bei allerdings sehr schlechter Ausbeute, streifender Einfall aller Strahlen gewährleistet ist.

Eine Reihe von Versuchen ergab, daß Glimmer als Absorptionsmaterial ungeeignet ist. Unter sonst gleichen Bedingungen wurde die Platte bei Verwendung von Glimmer stärker und unregelmäßiger geschwärzt als mit Kupferfolie von gleichem Luftäquivalent. Die Ursache dafür dürfte darin liegen, daß erstens Glimmer, bei gleichem Bremsvermögen für α-Strahlen, β- und γ-Strahlen gegenüber größere Durchlässigkeit zeigt und zweitens scheint eine im Glimmer erregte weiche sekundäre β-Strahlung und schließlich auch direkte Lumineszenz vorzuliegen, da

[1]) E. Marsden, Phil. Mag. **42**, 892, 1921.
[2]) Rumpf, l. c.

der Effekt ein wenig vermindert wurde, wenn der Glimmer mit Aluminium- oder Silberblatt bedeckt war. Es wurde daher im folgenden immer nur Cu-Folie oder Glimmer + Cu-Folie als Absorptionsmaterial gewählt. Unter diesen Bedingungen gelang es tatsächlich, nach geeigneter Wahl der Expositions- und Entwicklungszeit (die Schwärzung darf mit bloßem Auge noch nicht wahrnehmbar sein), auf der sonst klaren photographischen Platte neben vielen kürzeren Punktreihen einige längere, deutlich ausgeprägte Punktfolgen zu erhalten, die durch ihre leichte Neigung in die Tiefe von zufällig vorhandenen oder willkürlich konstruierten Punktreihen unterscheidbar sind. Diese Versuche wurden unter den als günstig erkannten Bedingungen mehrfach wiederholt, doch gelang es mir, im ganzen nur drei klare Aufnahmen zu erhalten, da die photographische Platte gerade am Rande durch Zerkratzung und Druckwirkung häufig beschädigt ist. Allerdings besitzen diese drei Aufnahmen nicht die Schärfe Michlscher α-Strahlaufnahmen, was wohl bei der geringen Ausbeute und der großen Zahl störender Einflüsse auch nicht zu erwarten ist. Aus dem Richtungssinn der einzelnen Punktreihen, die in ihrer Gesamtheit ein Bild des Spaltes ergeben, kann man mit ziemlicher Sicherheit auf die Wirkung einer Korpuskularstrahlung schließen. Es scheint ausgeschlossen, daß diese Punktfolgen der Wirkung einzelner α-Partikeln von Polonium, die die Paraffin- und Kupferfolie durchsetzen, zugeschrieben werden können, da das Luftäquivalent des Paraffindünnschnittes 3,2 cm, das der Kupferfolie 3,9 cm betrug, wie durch Auswägen und Eichung mit Th C-α-Strahlen festgestellt wurde. Die verwendeten Folien wurden unter dem Mikroskop sorgfältig auf Lochfreiheit geprüft und das mit Folien bedeckte Präparat auf α-Szintillationen untersucht, ohne daß solche auch bei langen Beobachtungszeiten gefunden werden konnten. Schließlich wurden auch die einzelnen Folien vor dem Versuch mit photographischer Methode auf α-Verseuchung geprüft, wobei die Expositionszeiten länger gewählt wurden als bei den eigentlichen Versuchen.

Die Länge der Punktreihen kann direkt mit den von Michl für α-Strahlbahnen erhaltenen verglichen werden, da mit gleichem Plattenmaterial gearbeitet wurde. Michl findet für die α-Strahlen von Polonium von 3,9 cm Reichweite Punktfolgen von im Mittel 23 μ Länge[1]), die von 8 bis 10 Punkten gebildet werden. Die hier wirksamen H-Partikeln haben nach Absorption in Paraffin und Cu eine maximale Restreichweite von etwa 9 cm. Wirken sie nach denselben Gesetzen wie α-Strahlen auf

[1]) Mühlestein findet für die Reichweite der α-Strahlen von Polonium in der Gelatine derselben Plattensorte den Wert 27 μ.

die Platte ein, so wären Punktfolgen von etwa 53 μ Länge zu erwarten. Allerdings ist die Ausbeute gerade an schnellsten H-Strahlen außerordentlich klein[1]), so daß bei der geringen Gesamtausbeute, die diese Versuchsanordnung zuließ, Punktfolgen dieser Länge kaum zu erwarten sind. Die längste Punktfolge, die gefunden wurde, hatte 46 μ Länge; sie wurde von elf Punkten gebildet. Außerdem wurde eine Punktreihe von elf Punkten zu 44 μ und etwa fünf Punktreihen länger als 30 μ gefunden. Die meisten bestanden aus vier bis sieben Punkten und hatten eine Länge zwischen 10 und 20 μ. Erwähnenswert ist, daß eine Punktreihe von etwa 30 μ Länge am Ende der Bahn einen deutlichen Knick aufwies.

Leider sind die Versuchsergebnisse zu spärlich, um aus dem Verhältnis — Punktzahl : Länge — der für H- und α-Strahlen gewonnenen Punktfolgen einen Aufschluß über das Verhältnis ihrer Ionisationswirkung zu erhalten; doch scheint es, daß die Schwärzungskörner in α-Strahlenbahnen etwas dichter als in H-Strahlbahnen liegen, was auf ein geringeres Ionisationsvermögen der H-Strahlen schließen ließe.

Um die Ausbeute an H-Strahlbahnen zu verbessern und vor allem, um von dem Verhalten des Plattenrandes unabhängig zu sein, wurde mit folgender Versuchsanordnung gearbeitet, die ähnlich Mühlestein[2]) zur photographischen Darstellung von α-Strahlbahnen benutzt hatte (Fig. 1). AA ist eine Messingplatte von 3,6 . 3,6 cm² und 1 mm Stärke, in deren Mitte ein unter 30° geneigter Spalt von 0,75 mm Breite und 6 mm Länge eingeschnitten ist. BB sind zwei Löcher, in die die Stifte des Präparatträgers T hineinpassen. Er besteht aus einem Messingkeil, auf dessen Hypotenusenfläche, die ebenfalls eine Neigung von 30° hat, zwei Metallplatten P_1 und P_2 aufgeschraubt wurden, zwischen die das streifenförmige Präparat geklemmt werden konnte, so daß der Rand des Präparats gerade über die Spaltöffnung zu liegen kam. An die untere Seite der mit schrägem Spalt versehenen Platte ist ein Eisenblech E von 0,4 mm Stärke aufgelötet, welches genau in der Mitte einen quadratischen Ausschnitt von

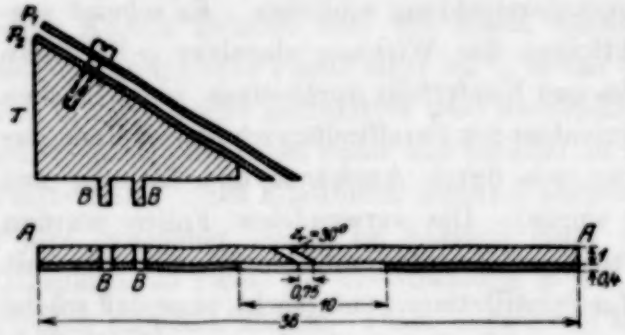


Fig. 1.

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **37**, 547, 1919.
[2]) Mühlestein, l. c.

1 cm Seitenlänge aufweist. Die Neigung des Spaltes wurde zu 30° gewählt, weil α-Strahlenbahnen, die unter diesem Winkel die photographische Platte treffen, unter dem Mikroskop noch gut als Punktfolgen erkannt werden können. Direkt über dem Spalt wurde ein geeichtes lochfreies Kupferblech von 3,9 cm Luftäquivalent und darüber als H-Strahlenquelle ein Paraffindünnschnitt von 3,2 cm Luftäquivalent gelegt. Bei manchen Versuchen wurde zwischen Paraffin- und Cu-Folie noch ein Glimmerblatt von etwa 2 cm Luftäquivalent gebracht, da dann alle α-Strahlen des Poloniums in Paraffin und Glimmer sicher absorbiert werden, so daß eine charakteristische Kupferstrahlung als störende Fehlerquelle ausgeschaltet ist.

Diese Anordnung lieferte ziemlich befriedigende Aufnahmen. Von einem etwas stärker geschwärzten Streifen, der der Wirkung der senkrecht einfallenden Korpuskeln entspricht, gehen strahlenförmig nach vorne Züge kurzer Punktfolgen. Die Punktfolgen selbst sind nur kurz, was durch die stark herabgeminderte Reichweite der das Cu schräg durchsetzenden H-Strahlen erklärt werden kann. Die Punktreihen sind reell, sie lassen sich von Punktfolgen, die zufällig auf der photographischen Platte auch unter Einwirkung von Licht entstehen, sicher dadurch unterscheiden, daß sie Punkt für Punkt in die Tiefe verfolgt werden können. Ein Vorteil dieser Aufnahmen gegenüber den früher erwähnten liegt in der großen Zahl der erhaltenen Punktfolgen. Es muß betont werden, daß auch diese Aufnahmen nicht die Schärfe von α-Strahlbildern erreichen; aber bei den langen Expositionszeiten macht sich eben eine noch so schwache β- und γ-Strahlung störend bemerkbar. Tatsächlich wurden die besten Aufnahmen mit dem auf Palladium niedergeschlagenen Poloniumpräparat erhalten, das, wie eingangs erwähnt, bei größter α-Aktivität die schwächste durchdringende Strahlung zeigt.

Um H-Teilchen mit noch längeren Bahnen photographisch darzustellen, wurden schließlich noch Versuche mit Ra C als Primärstrahlenquelle (in Form von Emanationskapillaren) durchgeführt; denn die durch α-Strahlen von Ra C ausgelösten H-Partikeln haben in Luft eine Reichweite von beinahe 30 cm, während den von Polonium erregten H-Partileln etwa 16 cm Reichweite zukommt. Die photographische Platte wurde bei diesen Versuchen vor direkter β- und γ-Strahlung durch einen massiven Bleibogen von 3 mm Elongation, über den die H-Strahlen im Magnetfeld zur Platte zu abgebogen wurden, ferner durch Bleikeile und die Pole des Magnets selbst geschützt; sekundäre Strahlung wurde durch Bekleiden der Magnetpole mit Karton und der der Platte zugewendeten Blei-

teile mit Kupfer + Karton tunlichst vermieden. Trotzdem gelang es mir nicht, entsprechende H-Strahlbahnen zu photographieren, da bei den Expositionszeiten, die notwendig recht lang gewählt werden mußten, um überhaupt eine nennenswerte Ausbeute zu erhalten, der durch die durchdringende Strahlung verursachte Schleier zu groß war, um Punktfolgen sicher erkennen zu lassen. Möglicherweise würden Versuche mit stärker gewölbten Bleibogen, die dann ein entsprechend stärkeres Magnetfeld erforderten, zum Ziele führen.

Vergleichsversuche. Abgesehen von dem letzten ergebnislosen Versuch, sprechen die bisherigen Aufnahmen für eine photographische Wirkung der H-Strahlen. Denn sowohl die beobachteten Punktfolgen als auch das ganze Bild der Aufnahme kann nur durch vorwiegende Wirkung einer Korpuskularstrahlung erklärt werden, die, da α-Strahlung ausgeschlossen scheint, nur durch H-Teilchen hervorgerufen sein kann. Allerdings erschien es notwendig, den eventuellen Einfluß einer β-Strahlung zu untersuchen, da eine Anordnung mit magnetischer Ablenkung der β-Strahlung wegen der geringen Ausbeute an H-Teilchen schwer durchführbar ist. Als β-Strahlung käme in Betracht erstens die primäre β-Strahlung von Ra E, das, wie weiter oben erwähnt, die Präparate spurenweise verunreinigte, ferner sekundäre β-Strahlung, die sowohl von der γ-Strahlung des Poloniums als auch von der in der Präparatunterlage durch α-Wirkung emittierten charakteristischen Au- bzw. Pt- und Pd-Strahlung ausgelöst sein kann. Ein entscheidender Beweis, daß der beobachtete photographische Effekt tatsächlich durch H-Teilchen und nicht durch β-Strahlung hervorgerufen wird, könnte durch einen Versuch erbracht werden, bei welchem unter sonst gleichen Bedingungen das Paraffin durch eine Substanz ersetzt wird, die keine oder jedenfalls weniger H-Strahlen abgibt. Schwermetalle als Vergleichssubstanz scheiden von vornherein aus, da sie, von α-Strahlen getroffen, charakteristische Röntgenstrahlen emittieren, die als Fehlerquelle in Betracht kommen können. Die gleichen Versuchsbedingungen können am besten gewahrt bleiben, wenn als Vergleichssubstanz ein Material gewählt wird, welches ähnlich wie Paraffin nur Kohlenstoff und keinen oder sehr wenig Wasserstoff enthält. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde daher Ruß als Vergleichssubstanz gewählt. Auf Glimmer von etwa 2 cm Luftäquivalent wurden mit einer Terpentinflamme Rußschichten, die auf kleinen Flächen von 1 cm^2 ziemlich homogen hergestellt werden konnten, niedergeschlagen. Die Dicke der Rußschicht wurde durch Auswägen bestimmt und das Gewicht pro Flächeneinheit so gewählt, daß es dem des in der gleichen Fläche Paraffin ent-

haltenen Kohlenstoffes entsprach, also etwa $^6/_7$ des Paraffingewichtes bezogen auf die Flächeneinheit. Die Versuche wurden mit der in der Fig. 1 beschriebenen Versuchsanordnung und ferner, der besseren Ausbeute wegen, auch mit einer Anordnung, die senkrechten Strahleneintritt gestattete, durchgeführt. Die Expositionszeiten wurden so gewählt (in manchen Fällen 144 Stunden), daß eine auch mit freiem Auge deutlich sichtbare Schwärzung auftrat. Die vollkommene Gleichheit der Versuchsbedingungen war durch die stabilen und gut zentrierten Versuchsanordnungen gewährleistet. Es wurde tatsächlich nur die auf Glimmer niedergeschlagene Rußschicht mit der jeweils an Kohlenstoff äquivalenten Paraffinschicht + gleichstarkem Glimmer (auf 1 mm Luftäquivalent genau) vertauscht. Als besondere Vorsichtsmaßregel wurde auch die Reihenfolge Paraffin–Ruß entsprechend variiert, um eventuellen Einflüssen zu begegnen, und die Vergleichsversuche wurden paarweise auf derselben Platte durchgeführt. Die Zahl der Vergleichsversuche betrug neun, zwei davon mißlangen, da das die Rußschicht tragende Glimmerblättchen beim Einlegen in den Apparat zerriß. Bei den übrigen sieben Aufnahmen ist die weitaus größere Schwärzung unter Parraffin gegenüber Ruß mit bloßem Auge deutlich erkennbar. Die Schwärzung der Rußaufnahme kann durch die β-Strahlung von Ra E, durch γ-Strahlung und sekundäre β-Strahlung hervorgerufen sein. Außerdem scheint, wie Aufnahmen mit der schrägen Spaltanordnung, bei denen einige H-Bahnen ähnliche Punktfolgen gefunden wurden, vermuten lassen, auch eine H-Strahlung wirksam zu sein, die hauptsächlich auf die Verunreinigungen der Rußschicht (Fettgehalt usw.) zurückgeführt werden kann; auch eine bei der Zertrümmerung des Kohlenstoffatoms emittierte H-Strahlung scheint nach den Versuchen von H. Pettersson[1]) nicht ausgeschlossen. Das Plus an Schwärzung bei den Paraffinaufnahmen kann aber nur durch die in Paraffin erregte H-Strahlung erklärt werden, da kein Grund vorliegt, eine stärkere sekundäre β-Strahlung aus Paraffin als aus Ruß anzunehmen, so daß durch diese Versuche der Nachweis der photographischen Wirkung der H-Strahlen erbracht zu sein scheint.

Quantitative Angaben über die Ausbeute an H-Strahlen konnten bei diesen Versuche, bei denen es sich um den rein qualitativen Nachweis der H-Strahlenwirkung handelte, noch nicht gegeben werden. Ebenso ist eine genaue Bestimmung der Reichweite sowie der Distanz der Schwärzungspunkte in einer H-Strahlbahn vorläufig nicht möglich, da

[1]) H. Pettersson, Mitt. a. d. Rad.-Inst. Nr. 168; Wien. Ber. **133** [2a], 445, 1924.

wegen der Unregelmäßigkeiten in der Emulsionsschicht der Platte solche Angaben nur statistisch ermittelt werden können, wofür aber genügendes Beobachtungsmaterial noch nicht vorliegt.

H-Strahlen aus Aluminium. Schließlich schien es von besonderem Interesse, H-Teilchen photographisch aufzunehmen, die bei der Zertrümmerung der Kerne verschiedener Elemente emittiert werden. Die Zertrümmerbarkeit der meisten Elemente ist jedoch nur für die schnellen α-Partikeln von RaC als Primärstrahlung experimentell erwiesen; durch die intensive β- und γ-Strahlung von RaC wird aber der photographische Nachweis der emittierten H-Teilchen wesentlich erschwert oder gar unmöglich gemacht. Nun ist durch die Versuche von E. A. W. Schmidt[1]) erwiesen, daß Aluminiumkerne auch durch α-Strahlen vom Polonium zertrümmerbar sind und deshalb wurde versucht, entsprechende H-Strahlbahnen aus Aluminium zu photographieren. Zu diesem Zwecke wurde bei der in Fig. 1 angegebenen Versuchsanordnung der Paraffindünnschnitt mit einer lochfreien Aluminiumfolie von 2,5 cm Luftäquivalent vertauscht. Um in der Folie adsorbierte Gase, die als H-Strahlenquelle in Betracht kommen können, zu entfernen, wurde diese längere Zeit im Vakuum unter Anwendung von Kokosnußkohle und flüssiger Luft ausgeglüht. Zur Absorption der aus Aluminium austretenden Strahlung wurde Glimmer von 1,6 cm und Kupferfolie von 3,9 cm Luftäquivalent wie bei den früher beschriebenen Versuchen verwendet.

Tatsächlich konnten bei geeigneter Wahl der Expositionszeiten eine große Anzahl kurzer Punktreihen mit der zu erwartenden Richtung und Neigung gefunden werden, die wohl hauptsächlich nur durch aus zertrümmerten Aluminiumkernen emittierte H-Teilchen hervorgerufen sein können. Die längste Punktreihe, die sicher festgestellt wurde, betrug 30 μ; aus ihrer Neigung in der Gelatineschicht sowie auf Grund der gewählten Versuchsanordnung kann geschlossen werden, daß der entsprechende H-Strahl die Glimmer- und Kupferfolie unter einem Winkel von mindestens 60° durchsetzt, so daß ihm eine Reichweite von mindestens 15 cm zugeschrieben werden muß. Im allgemeinen sind die Punktreihen etwas länger als bei den entsprechenden Versuchen mit H-Strahlen aus Paraffin.

Auch in diesem Falle handelt es sich um einen rein qualitativen Nachweis. Reichweite und Zahl der H-Partikel können nur an Hand

[1]) E. A. W. Schmidt, Mitt. a. d. Rad.-Inst. Nr. 178. Wien. Ber. **134** [2a], 1925.

von genügend großem Versuchsmaterial ermittelt werden, wobei eine etwas abgeänderte Versuchsanordnung, die eine noch enger begrenzte und genau definierte Strahlrichtung von möglichst streifender Inzidenz liefert, eine exakte Bestimmung erleichtern würde. Jedenfalls scheinen diese Versuche im Einklang mit den von E. A. W. Schmidt[1]) auf Grund der Szintillationsmethode durchgeführten Untersuchungen dafür zu sprechen, daß im Gegensatz zu den Angaben von Rutherford und Chadwick[2]) auch α-Strahlen von einer Reichweite kleiner als 4,9 cm Aluminiumkerne zertrümmern können.

Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit den im Wiener Radiuminstitut durchgeführten Untersuchungen über Atomzertrümmerung wurden Methoden zum photographischen Nachweis von H-Teilchen ausgearbeitet.

Zunächst wurde im Anschluß an die Michlschen Versuche mit α-Strahlen die photographische Wirkung von H-Teilchen aus Paraffin untersucht, welche streifend auf eine photographische Platte treffen. Es ergaben sich, wie bei α-Strahlen, ausgeprägt gerichtete Punktfolgen, deren jede der Wirkung eines H-Teilchens entspricht.

Vergleichsversuche, bei denen die als H-Strahlenquelle verwendete Paraffinschicht mit einer an Kohlenstoff äquivalenten Rußschicht vertauscht wurde, ergaben, daß diese Wirkung nur auf H-Strahlen zurückzuführen ist und nicht durch etwa vorhandene β-Strahlung erklärt werden kann.

Versuche mit von adsorbierten Gasen befreiter Aluminiumfolie ließen ebenfalls auf der Platte Punktfolgen erkennen, die nur durch H-Strahlen hervorgerufen sein können und daher die Zertrümmerbarkeit des Aluminiumkernes durch α-Strahlen von weniger als 4 cm Reichweite bestätigen.

Herrn Prof. St. Meyer, Herrn Dr. H. Pettersson und Herrn Dr. G. Kirsch bin ich für ihr Interesse und Förderung der Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Wien, Institut für Radiumforschung, Juli 1925.

---

[1]) E. A. W. Schmidt, l. c.

[2]) Rutherford und Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921.

Zur Deutung verwickelter Spektren. II.

Von **F. Hund** in Göttingen.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1925.)

Es wird untersucht, welchen Seriengrenzen sich die einzelnen Terme der Multipletts beim Übergang zu höheren Laufzahlen anschließen; insbesondere werden die Verhältnisse bei den Spektren der Elemente in der vierten und fünften Spalte des periodischen Systems und beim Neonspektrum betrachtet. Ferner werden Überlegungen über die Aufspaltung im Zeemaneffekt angestellt.

Die Ordnung der Terme verwickelter Spektren zu Multipletts kann man nach Russell-Saunders[1]) und Heisenberg[2]) formal erklären, indem man die Impulsmomente der äußeren Elektronen des Atoms zusammenfaßt und die Resultierende mit dem edelgasähnlichen Atomrest in Wechselwirkung treten läßt. Diese Modellvorstellung (Heisenbergs Schema III) entspricht nur dann in energetischer Hinsicht der Wirklichkeit, wenn die Wechselwirkung der äußeren Elektronen untereinander groß ist gegen die mit dem Atomrest. Dies ist der Fall bei den tiefen Termen. Bei höher angeregten Termen, wo die Wechselwirkung des „Leuchtelektrons“ mit den anderen äußeren Elektronen klein ist, wird [wie man z. B. beim Neon[3]) sieht] die Ordnung eine ganz andere; dann nähern sich die Terme bestimmten Grenzen, die den Grundtermen des positiven Ions entsprechen (Heisenbergs Schema I entspricht mehr der Wirklichkeit). So erklärt sich, daß bei vielen Spektren die Ordnung der tieferen Terme zu Multipletts weitgehend gelungen ist, während keine Termserien bekannt sind. Nur in einem Falle bleibt die Ordnung der Terme zu Multipletts auch in den höheren Seriengliedern bestehen, nämlich wenn die Wechselwirkung der äußeren Elektronen mit dem edelgasähnlichen Rest keinen Einfluß auf die Termordnung hat. Dies ist der Fall, wenn der Grundterm des Ions einfach, also wenn er ein S-Term ist (dann liefern Schema I und III dieselbe Multiplettordnung). Hierher

---

[1]) H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925.

[3]) Vgl. z. B. das bei F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925, besonders S. 357 ff. gesagte. Diese Arbeit wird im folgenden mit I bezeichnet.

gehören die Spektra der Alkalien, Erdalkalien, Erden, sowie von O, S und Mn. Bei diesen Spektren sind Serien sehr gut bekannt.

Die Ordnung der Terme zu Multipletts gilt also im allgemeinen nur für tiefe Terme. Die Anordnung verändert sich beim Übergang zu höheren Seriengliedern. Es erhebt sich die Frage: Welche Terme eines Multipletts schließen sich an die eine, welche Terme an eine andere Seriengrenze an. Auf diese Frage soll hier die Antwort gegeben werden.

Indem Pauli[1]) den einzelnen Elektronen eines Atoms die Quantenzahlen[2]) k_1 k_2 m_1 zuordnet, kann er die j-Werte aller Terme erhalten, die der betreffenden Elektronenanordnung entsprechen; er erhält in diesem Schema aber nicht die Zugehörigkeit der j-Werte zu bestimmten Multipletts, also Werten von r und l. Pauli kann die möglichen j-Werte auch mit den Zahlen k_1 m_1 m_2 finden. Dieses Schema[3]) liefert die Zugehörigkeit der j-Werte zu bestimmten Werten von r und l, wenn man die früher von Pauli[4]) angegebenen Beziehungen zwischen $r, l, \overline{m}_1, \overline{m}_2$ benutzt. Es ordnet aber nicht einen bestimmten Term (j) eines Multipletts (r, l) einer bestimmten Gruppe von k_2-Werten zu. Jordan[5]) macht bei Multipletts erster Stufe die Zuordnung eindeutig, indem er zu den Werten von k_1 und k_2 nach der von Landé angegebenen und von Pauli begründeten Vorschrift[4]) die Werte von m_1 und m_2 bildet, dann die Resultierenden $\overline{m}_1$ und $\overline{m}_2$ berechnet und zu diesen wieder mit jener Vorschrift Werte von r und l bildet. Er findet auch, daß bei beliebigen Multipletts höherer Stufe die Zuordnung der Werte von k_2 zu einem bestimmten j nicht eindeutig ist, so daß man also nicht sagen kann, wieviel Elektronen in der einen, wieviel in der andern durch den Wert von k_2

---

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

[2]) Wir nehmen $k_1 = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \cdots$ an, $k_2 = k_1 \pm \frac{1}{2}$, $m_1 = k_2 - \frac{1}{2}$, $k_2 - \frac{3}{2} \cdots - k_2 + \frac{1}{2}$; m_2 ist die Energie in starken Magnetfeldern (in Einheiten h mal Larmorfrequenz). Den Zahlen k_1 k_2 m_1 m_2 eines einzelnen Elektrons entsprechen die Zahlen $l, j, \overline{m}_1, \overline{m}_2$ einer Elektronenanordnung, wir wählen also l halbzahlig ($\frac{1}{2}$ bei S-, $\frac{3}{2}$ bei P-Termen usw.), $j = l + r - \frac{1}{2}$, $l + r - \frac{3}{2} \cdots |l - r| + \frac{1}{2}$ (wie J bei Landé), $\overline{m}_1 = \Sigma m_1$, $\overline{m}_2 = \Sigma m_2$; r ist die halbe Multiplizität. Die einzelnen Komponenten eines Termmultipletts unterscheiden wir durch Indizes, z. B. $^3P_0$ $^3P_1$ $^3P_2$, der Index ist $j - \frac{1}{2}$ bei ungeradem r, j bei geradem r.

[3]) Es ist in etwas abgeänderter Form (mit m_K und m_R, die aber eindeutig mit m_1 und m_2 zusammenhängen) von Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 794, 1925, und in der angegebenen Form in I benutzt.

[4]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **16**, 155, 1923.

[5]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 563, 1925.

gekennzeichneten Gruppe sind. Diese Frage entspicht auch zunächst keinem physikalischen Problem; vielmehr dürfen wir nur fragen, zu welcher Seriengrenze gehört ein bestimmter Term.

Tabelle 1.

k_1	k_2	m_1	m_2	$\overline{m}_1$	$\overline{m}_2$	$j-\frac{1}{2}$	Terme
$\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	1 1	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	0 0	1	0		
		$-\frac{1}{2}$	-1	0	-1		
		$-\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	-1 0	0	-1		
		$-\frac{1}{2}$	-1	-1	-2		
	1 2	$\frac{1}{2}\ \frac{3}{2}$	0 2	2	2		
		$\frac{1}{2}$	1	1	1	0, 1, 1, 2	$^3P_0\ ^3D_1$
		$-\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	0	0	0		$^3P_1\ ^3D_2$
		$-\frac{1}{2}$	-2	-1	-2		
		$-\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$	-1 2	1	1		
		$-\frac{3}{2}$	1	0	0		
			0	-1	-1		
			-2	-2	-3		
	2 1	$\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$	2 0	2	2		
		$-\frac{1}{2}$	-1	1	1		
		$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	1 0	1	1		
		$-\frac{1}{2}$	-1	0	0		
		$-\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	0 0	0	0		
		$-\frac{3}{2}$	-1	-1	-1		
		$-\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$	-2 0	-1	-2		
		$-\frac{3}{2}$	-1	-2	-3		
	2 2	$\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	2 2	3	4		
		$\frac{3}{2}$	1	2	3		
		$-\frac{1}{2}$	0	1	2		
		$-\frac{1}{2}$	-2	0	0	0, 1, 1,	$^1S_0\ ^3S_1\ ^1P_1$
		$\frac{1}{2}\ \frac{3}{2}$	1 2	2	3	2, 2, 3	$^3P_2\ ^1D_2\ ^3D_3$
		$\frac{1}{2}$	1	1	2		
		$-\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	0	0	1		
		$-\frac{1}{2}$	-2	-1	-1		
		$-\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$	0 2	1	2		
		$-\frac{3}{2}$	1	0	1		
			0	-1	0		
			-2	-2	-2		
		$-\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}$	-2 2	0	0		
		$-\frac{3}{2}$	1	-1	-1		
		$-\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}$	0	-2	-2		
		$-\frac{3}{2}$	-2	-3	-4		

Wir erläutern den Zusammenhang dieser Frage mit dem Paulischen Quantenzahlenschema am Beispiel zweier Elektronen mit $k_1 = \frac{3}{2}$. Tabelle 1 gibt die möglichen Werte für k_2, die nach Paulis Vorschrift[1]) gebildeten m_1 und m_2, sowie die Resultierenden $\overline{m}_1$ und $\overline{m}_2$ an.

In früheren Überlegungen[2]) wurden nun der Gesamtheit aller Zahlenpaare $\overline{m}_1$ $\overline{m}_2$ die Zahlen r, l, j der einzelnen Terme zugeordnet. Die Forderung, diese Terme in zwei Gruppen zu teilen, die den Seriengrenzen entsprechen, läuft darauf hinaus, zu den Zahlenpaaren $\overline{m}_1$ $\overline{m}_2$, die zu $k_2 = 1$, 1 und $k_2 = 1$, 2 gehören, Zahlen r, l, j zuzuordnen, ebenso zu den zu $k_2 = 2$, 1 und 2, 2 gehörenden $\overline{m}_1$ $\overline{m}_2$. Diese Forderung ist durchführbar. Aus dem Schema (Tab. 1) folgt eindeutig, daß $^3P_0$ $^3P_1$ $^3D_1$ $^3D_2$ zur ersten Gruppe, die übrigen Terme zur zweiten Gruppe gehören. Die weitergehende Forderung, jeder Anordnung $k_2 = 1,1\,;\ 1,2\,;\ 2,1\,;\ 2,2$ Terme eindeutig zuzuordnen, ist nicht durchführbar. Zu $k_2 = 1, 1$ lassen sich zwar $^3P_0$ und $^3D_1$ zuordnen, zu $k_2 = 1, 2$ die Terme $^3P_1$ und $^3D_2$; diese können aber auch zu $k_2 = 2, 1$ gehören; bei $k_2 = 2, 2$ ist überhaupt keine Zuordnung mehr möglich.

Physikalisch bedeutet unsere Zuordnung: Für kleine Laufzahlen n geben zwei Elektronen mit $k_1 = \frac{3}{2}\,\frac{3}{2}$ Anlaß zu S-, P-, D-Tripletts und -Singuletts. Von diesen zehn Termen rücken, wenn das n eines Elektrons größer und größer wird, je die beiden Terme mit tiefsten j-Werten des P- und D-Tripletts zu der tiefer gelegenen Seriengrenze, die dritten Terme jener Tripletts, der ^3S-Term und die Singuletterme zu der höheren Seriengrenze.

Eine Betrachtung allgemeinerer Fälle liefert folgende Ergebnisse: Haben wir ein Elektron mit $k_1 = \frac{3}{2}$ und ein zweites mit beliebigem $k_1 = k \geqq \frac{3}{2}$, so erhalten wir (außer im Fall der Aquivalenz der Elektronen) drei Tripletts ($l = k + 1$, k, $k - 1$) und drei Singuletts. Mit wachsendem n des zweiten Elektrons und bei festem n des ersten gehen vier Terme der Tripletts mit den beiden höchsten Werten von l ($l = k + 1$, k) zur tieferen Seriengrenze, nämlich aus jedem dieser beiden Tripletts die beiden Terme mit niedrigstem j ($j = k$, $k + 1$ und $k - 1$, k). Die dritten Terme dieser beiden Tripletts ($j = k + 2$ und $k + 1$), das ganze Triplett

---

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **20**, 371, 1923. Man setzt bei regelrechten Multipletts

$$k_2 = m_2 - m_1 + k_1 \quad \text{für} \quad m_1 \geq 1 - k_1,$$
$$k_2 = 1 - 2m_1 + m_2 \quad \text{für} \quad m_1 \leq 1 - k_1$$

und

$$j = \overline{m}_2 - \overline{m}_1 + l \quad \text{für} \quad \overline{m}_1 \geq r - l,$$
$$j = r - 2\overline{m}_1 + \overline{m}_2 \quad \text{für} \quad \overline{m}_1 \leq r - l.$$

[2]) I, S. 353.

mit kleinstem l ($l = k - 1$), sowie alle Singuletterme gehen zur höheren Seriengrenze. Haben wir ein Elektron mit $k_1 = \frac{5}{2}$ und ein zweites mit beliebigem $k_1 = k \geqq \frac{5}{2}$, so erhalten wir fünf Tripletts und fünf Singuletts. Mit wachsendem n des zweiten Elektrons gehen acht Terme der Tripletts mit den vier höchsten Werten von l ($l = k + 2$, $k + 1$, k, $k - 1$) zur tieferen Seriengrenze, nämlich aus jedem dieser vier Tripletts die beiden Terme mit kleinstem j ($j = k + 1$, $k + 2$; k, $k + 1$; $k - 1$, k; $k - 2$, $k - 1$). Die dritten Terme dieser vier Tripletts ($j = k + 3$, $k + 2$, $k + 1$, k), das ganze Triplett mit kleinstem l ($l = k - 2$), sowie alle Singuletterme gehen zur höheren Seriengrenze. Ist im letzteren Falle $k = \frac{3}{2}$, so erhalten wir drei Tripletts und drei Singuletts. Aus jedem Triplett gehen die zwei Terme kleineren j-Wertes zur ersten Grenze, die dritten Terme der Tripletts sowie alle Singuletterme gehen zur zweiten Grenze. In allen Fällen stammen die tiefer liegenden Terme für große n aus Multipletts mit dem größeren r; der Wert von l ist nicht der kleinste. Damit mag die Regel zusammenhängen, daß auch bei tieferen Termen die Terme mit größerem r und l tiefer liegen.

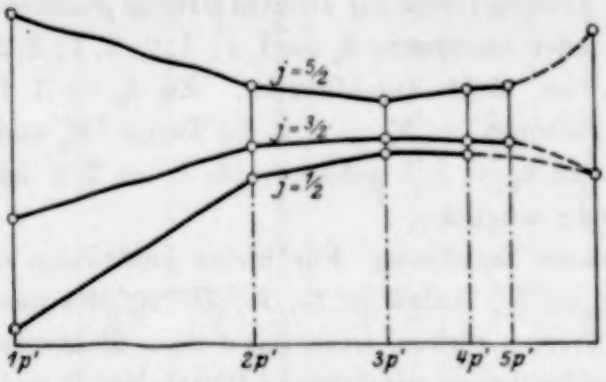


Fig. 1. Aufspaltung der p'-Terme des Ca.

Empirische Belege zu diesen Ergebnissen lassen sich kaum beibringen. Die verwickelteren Spektra sind in der Nähe der Seriengrenzen noch zu wenig bekannt. Eine Andeutung des oben beschriebenen Verhaltens im Falle zweier Elektronen mit $k_1 = \frac{5}{2}\,\frac{3}{2}$ zeigen die fünf bekannten p'-Terme des Calciums[1]). Fig. 1 zeigt die Aufspaltungen in Abhängigkeit von den Termwerten. Der Abstand der beiden Seriengrenzen muß 61 cm^{-1} betragen, denn dies ist die Aufspaltung des tiefsten ^2D-Terms im Ca^+-Spektrum.

Für mehr als zwei Elektronen läßt sich die obige Überlegung, welche Multiplettkomponenten zu den einzelnen Seriengrenzen gehen, ebenfalls durchführen. Man schreibe dazu das Schema der Zahlen $L\,J$

[1]) H. N. Russell und F. A. Saunders, l. c.

$\overline{M}_1$ $\overline{M}_2$ des Atomrestes auf, füge das Schema der Zahlen k_1 k_2 m_1 m_2 des zuletzt gebundenen Elektrons hinzu und bilde

$$\overline{m}_1 = \overline{M}_1 + m_1, \overline{m}_2 = \overline{M}_2 + m_2.$$

Die Durchführung zeigt, daß sich die zu jedem einzelnen J-Wert des Restes (Seriengrenze) gehörigen Zahlen $\overline{m}_1$ $\overline{m}_2$ eindeutig zu Termen r, l, j zuordnen lassen.

Wir wollen jetzt auf Grund unserer Zuordnung Aussagen über solche Spektra machen, bei denen die Serienordnung noch wenig bekannt ist.

Bei den Elementen in der vierten Spalte des periodischen Systems (C, Si, Ge, Sn, Pb) erwarten wir zwei Seriengrenzen, entsprechend dem

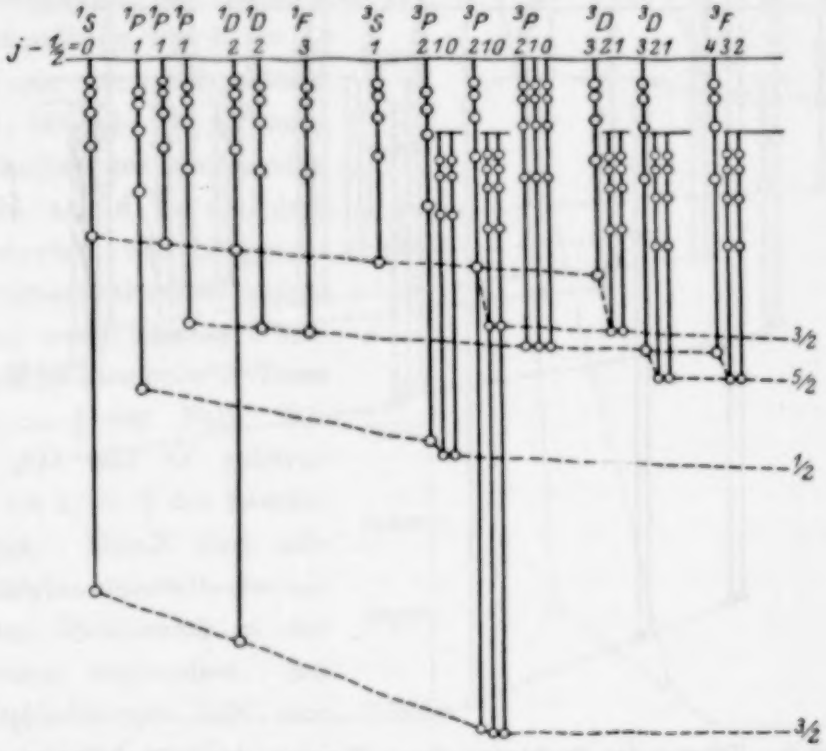


Fig. 2. Schema des Spektrums eines Elements der vierten Spalte.

^3P-Grundterm der Funkenspektra. Die Werte L, J, $\overline{M}_1$, $\overline{M}_2$ des Restes mit den Elektronen $k_1 = \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{2}$ sind genau die Werte k_1 k_2 m_1 m_2 eines einzelnen Elektrons mit $k_1 = \frac{3}{2}$. Wir können also die oben gefundenen Sätze benutzen und erhalten das in Fig. 2 dargestellte Schema des Spektrums. Dabei sind die Terme eingezeichnet, die den Werten $k_1 = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ und $\frac{5}{2}$ des Leuchtelektrons entsprechen. Der Abstand der Seriengrenzen läßt sich nur beim Si genau angeben, er beträgt 287 cm^{-1}

[0,035 Volt; ^2P-Aufspaltung des Si^+][1]). Bei C erwarten wir ihn kleiner; in der Reihe Ge, Sn, Pb muß er zunehmen und bei Pb etwa 3 Volt betragen. Auch die übrigen Abstände im Schema gelten nur qualitativ.

Als Beispiel eines nicht so einfachen Falles sei hier das theoretisch zu erwartende Spektrum eines Elements der fünften Spalte (N, P, As, Sb, Bi) angegeben. Der vermutete Grundterm ^3P der Funkenspektra mit $L = \frac{3}{2}$, $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ liefert drei Seriengrenzen. Mit Hilfe des Schemas J, $\overline{M}_1$, $\overline{M}_2$; k_2, m_1, m_2; $\overline{m}_1$, $\overline{m}_2$ erhalten wir die in Fig. 3 qualitativ dargestellten Verhältnisse.

Von den Spektren dieses Typus ist das des Stickstoffs empirisch am besten bekannt. Es gibt uns ein Beispiel, wie unsere Überlegungen

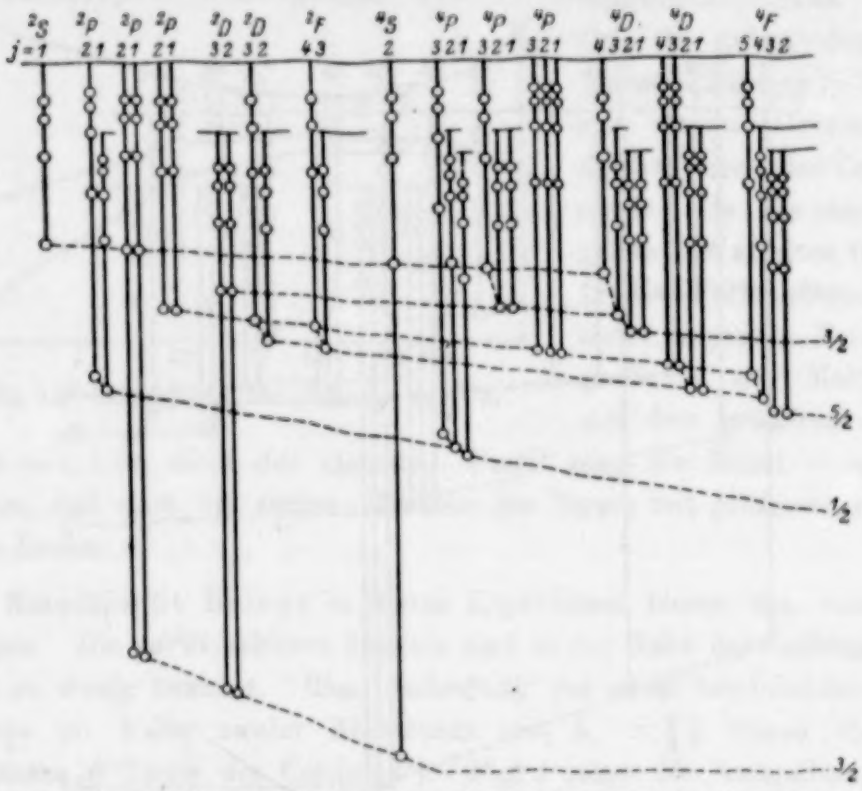


Fig. 3. Schema des Spektrums eines Elements der fünften Spalte.

Dienste leisten bei der Deutung von Spektren. C. C. Kiess[2]) hat Termwerte und eine Serie angegeben. Die Punkte ⊙ und ausgezogenen Linien der Fig. 4 geben sein Termschema. Dabei ist nur bei den Quartettermen der Absolutwert der Terme bekannt, die Termwerte der Dubletts gelten nur relativ zueinander. Die Punkte ◌ sind Terme, die aus Messungen

[1]) A. Fowler, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **225**, 1, 1925.
[2]) C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 1, 1925.

von Hopfield folgen und die Kiess für nicht ganz gesichert hält. Ihre Termwerte sind auf das Dublettsystem bezogen.

Vergleichen wir dieses Schema mit dem theoretisch erwarteten, so sehen wir, daß die S-Terme nur von der Elektronenanordnung $k_1 = \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{2}\ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}$ herrühren können; ob den Termen ^2S und ^4S dieselbe Laufzahl zukommt, ist noch fraglich. Die nahe bei ^4S liegenden Terme $^4\overline{P}$ und ^4D müssen, da sie wie ^4S kombinieren, ebenfalls dem Wert $k_1 = \frac{3}{2}$ des Leuchtelektrons entsprechen. Die ^2P- und ^4P-Terme müssen zu $k_1 = \frac{1}{2}$ oder $\frac{5}{2}$ gehören. In der ^4P-Serie entscheidet der Verlauf der Aufspaltung für $k_1 = \frac{1}{2}$. Die Werte der Aufspaltung 47, 34; 70, 44; 72, 44 nehmen nämlich mit wachsender Laufzahl zu, d. h. die drei Komponenten von ^4P gehen nach drei verschiedenen Seriengrenzen; nach unseren Überlegungen ist dies beim ^4P-Term mit $k_1 = \frac{1}{2}$ der Fall. Die Terme ^4D und ^4F gehören zum Wert $k_1 = \frac{5}{2}$ des Leuchtelektrons. Damit sind alle beobachteten Quartetterme bestimmten Quantenzahlen der Elektronen zugeordnet. Bei den Dublettermen läßt sich die Zuordnung weniger eindeutig machen. Am zwanglosesten wird sie, wenn man die absoluten Termwerte wie in Fig. 4 annimmt, $^2\overline{P}$ als zu $k_1 = \frac{1}{2}$ gehörig annimmt, und die beiden ^2P-Terme (zwei Glieder einer Serie, zwischen denen eins fehlt) zu $k_1 = \frac{3}{2}$ zuordnet; ^2D gehört dann zu $\frac{1}{2}$ oder $\frac{5}{2}$. Das Verhältnis der Aufspaltungen von ^2P und ^4P ist dann ungefähr mit Heisenbergs Formel[1]) im Einklang. Die beiden tiefsten Terme hätten wir schließlich als ^4S und ^2P ($k_1 = \frac{3}{2}$) zu deuten.

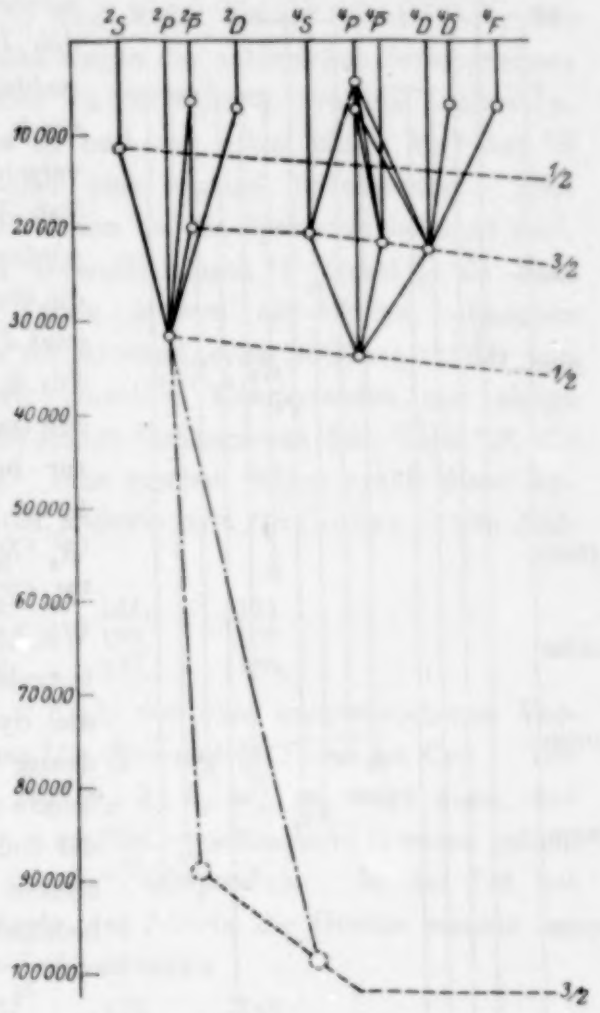


Fig. 4. Termschema des Stickstoffs.

[1]) W. Heisenberg, l. c.

In der sechsten Spalte erwarten wir eine Seriengrenze (entsprechend dem ^4S-Grundterm der Funkenspektra), in der siebenten Spalte wieder drei und bei den Edelgasen zwei Grenzen[1]). Im letzteren Fall sind L und J des Restes gleich den Werten $k_1 = \frac{3}{2}$, $k_2 = 1, 2$ eines einzigen Elektrons, die Zuordnung zu $\overline{M}_1$ $\overline{M}_2$ muß aber wie bei verkehrten Termen geschehen[2]). Fügen wir k_1 k_2 m_1 m_2 des „Leuchtelektrons" im Sinne regelrechter Terme hinzu, so erhalten wir für $k_1 = \frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ ein etwas von Tabelle 1 verschiedenes Schema (zum Teil in Tab. 3 enthalten). Es gehören aber wieder $^3P_0$ $^3P_1$ $^3D_1$ $^3D_2$ zu $J = 1$, die übrigen zu $J = 2$. Nur entspricht jetzt $J = 2$ der tieferen Seriengrenze. Für $k_1 = \frac{3}{2}$ $\frac{1}{2}$ erhalten wir $^3P_2$ $^1P_1$ zur tieferen Grenze gehörig, $^3P_0$ $^3P_1$ zur höheren Grenze gehörig. Bei $k_1 = \frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ gehören $^3F_4$ $^3D_3$ $^3P_{2,1,0}$ $^1F_3$ $^1D_2$ $^1P_1$ zur tieferen Grenze, $^3F_3$ $^3F_2$ $^3D_2$ $^3D_1$ zur höheren Grenze. Wir können jetzt den von Paschen festgelegten hohen Termen s, p, d die Symbole ^3S ^1S ^3P... fast eindeutig zuordnen. Für die tiefsten Terme muß die Zuordnung auf Grund der von Back[3]) gemessenen Zeemaneffekte etwas anders werden[4]); das bedeutet, daß die von Paschen

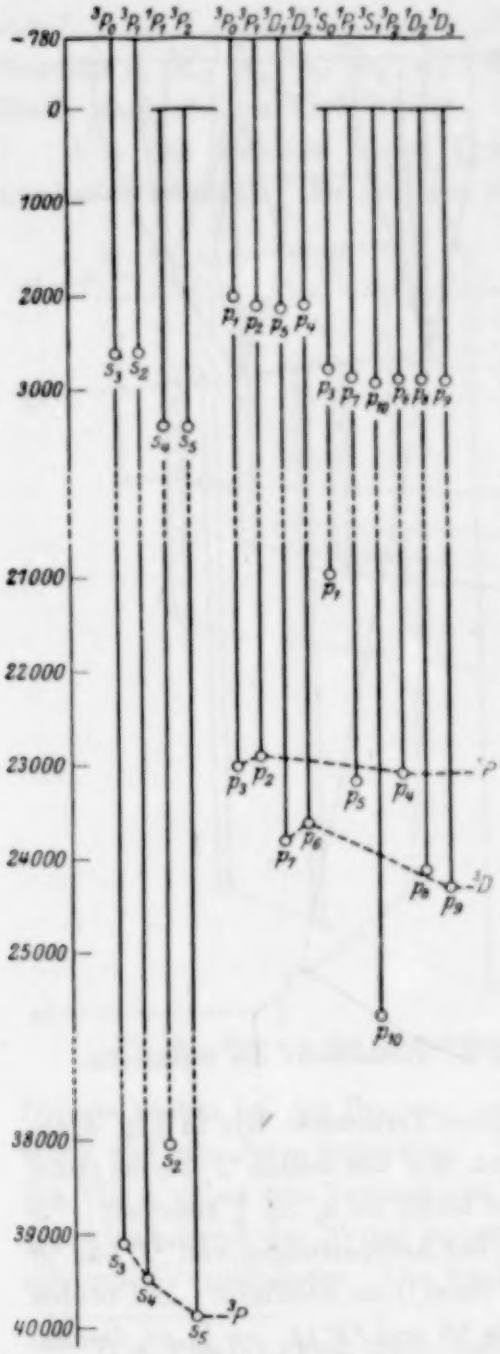


Fig. 5.

[1]) Für die theoretisch erwarteten Grundterme vgl. I, S. 355.

[2]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **20**, 371, 1923.

$J = \overline{M}_1 - \overline{M}_2 + L$ für $\overline{M}_1 \leq L - R$,
$J = R + 2\,\overline{M}_1 - \overline{M}_2$ für $\overline{M}_1 \geq L - R$.

[3]) E. Back, Ann. d. Phys. **76**, 317, 1925, oder E. Back und A. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur 1925, S. 187.

[4]) A. Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 794, 1925.

angegebene Zuordnung hoher und tiefer Terme zu einer Serie ein wenig abzuändern ist. Fig. 5 gibt die Lage der hohen Terme (gewählt ist $n = 5$ bei s und $n = 6$ bei p der Tabelle von Paschen-Götze) und der tiefsten Terme ($n = 1$ und 2). Bei den hohen Termen ist vielleicht noch p_2 mit p_5 oder p_7 mit p_{10} oder p_6 mit p_8 zu vertauschen. Bei den tiefen Termen erkennt man ein verkehrtes und zwei partiell verkehrte Tripletts.

Bei den Elementen Sc bis Ni sind kaum höhere Serienglieder bekannt; der Grund ist wohl der, daß wegen der zahlreichen Seriengrenzen die höheren Terme gar nicht mehr zu Multipletts geordnet auftreten. Eine gewisse Ausnahme machen Cr und vor allem Mn. Mn^+ hat ^7S als Grundterm, wir erwarten daher eine einzige Seriengrenze. Dies dürfte der Grund sein, daß so viel Serien im Mn-Spektrum bekannt sind. Cr^+ hat ^6D, ^4D ($\frac{1}{2}$, 4 mal $\frac{5}{2}$) und vermutlich nach ^6S (5 mal $\frac{5}{2}$) als tiefe Terme. Irgendwelchen dieser Terme müssen die beiden bekannten Seriengrenzen entsprechen[1]; da ihr Abstand etwa $3000\,cm^{-1}$, der von ^6D und ^4D etwa $7500\,cm^{-1}$, der einzelner Komponenten nur einige hundert beträgt, liegt es nahe, die tiefere Seriengrenze dem Term ^6D, die höhere dem Term ^6S zuzuordnen. Eine gewisse Stütze erhält diese Annahme durch die Betrachtung der f^5-Serie von Gieseler. Die Aufspaltungen der Serienglieder sind:

71,	107,	141,	174
65,	114,	139,	169
67,	86,	131,	158.

Sie sind also nahezu konstant. Nach der oben ausgesprochenen Vermutung gehören die f^5-Terme zum ^6D- ($\frac{1}{2}$, 4 mal $\frac{5}{2}$) Term des Cr^+. Die Anwendung des Schemas L, J, $\overline{M}_1$, $\overline{M}_2$, k_1, k_2, m_1, m_2 zeigt dann, daß die fünf Komponenten für großes n zu fünf verschiedenen Grenzen gehen, die den Komponenten von ^6D des Cr^+ entsprechen. In der Tat hat H. Gieseler für jede Komponente der f-Serie die Grenze einzeln berechnet und für die Grenzen die Aufspaltungen

69,	46,	122,	143

erhalten. Die Aufspaltungen des ^6D-Terms sind

71,	115,	166,	193,

also wohl damit vereinbar.

Es bleibt noch eine Frage zu beantworten, nämlich die der Zeemanaufspaltung der Terme. Solange sie (entsprechend Heisenbergs Schema III) zu Multipletts geordnet sind, gilt Landés g-Formel[2].

[1] H. Gieseler, ZS. f. Phys. **22**, 228, 1924.
[2] Vgl. W. Heisenberg, l. c.

Für „Multipletts höherer Stufe“ — wir müssen jetzt hinzufügen: bei höheren Termen — kann man zunächst das Heisenberg-Paulische Prinzip der permanenten g-Summen benutzen: $\sum_j m_1 g(m_1, r, k_1$ gemeinsam, über j summiert) bleibt für schwache und starke Magnetfelder konstant. Landé[1]) erhält auf diese Weise folgende g-Werte beim Neon:

Tabelle 2.

j	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$
s	$\frac{0}{0}$	$\frac{5}{2}:2$	$\frac{3}{2}$		
p	$\frac{0}{0}$	$5:4$	$\frac{11}{3}:3$	$\frac{4}{3}$	
d	$\frac{0}{0}$	$3:3$	$\frac{13}{5}:4$	$\frac{41}{15}:3$	$\frac{5}{4}$

Dabei bedeutet $\frac{5}{2}:2$, daß sich die Summe $\frac{5}{2}$ in irrationaler Weise auf die beiden s-Terme mit $j = \frac{3}{2}$ verteilt; entsprechendes bedeutet $5:4$ usw.

Eine weitergehende Bestimmung der g-Werte erhält Pauli[2]), indem er von Magnetfeldern ausgeht, deren Aufspaltung groß ist gegen den Abstand von Termen gleicher Seriengrenze, aber klein ist gegen den Abstand der Seriengrenzen selbst, und die wir „mittlere Felder“ nennen wollen. Die Aufspaltung mg_{mittel} in diesen Feldern setzt sich zusammen

Tabelle 3.

k_1	k_2	m_1	m_2	$\overline{m}_1$	mg_{mittel}
$\frac{3}{2}\,\frac{3}{2}$	1 1	$\frac{1}{2}\;\frac{1}{2}$	1 0	1	$\frac{1}{3}+0=\frac{1}{3}$
		$-\frac{1}{2}$	-1	0	$-1=-\frac{2}{3}$
		$-\frac{1}{2}\;\frac{1}{2}$	0 0	0	$-\frac{1}{3}+0=-\frac{1}{3}$
		$-\frac{1}{2}$	-1	-1	$-1=-\frac{4}{3}$
	1 2	$\frac{1}{2}\;\frac{3}{2}$	1 2	2	$\frac{1}{3}+2=\frac{7}{3}$
		$\frac{1}{2}$	1	1	$+1=\frac{4}{3}$
		$-\frac{1}{2}$	0	0	$+0=\frac{1}{3}$
		$-\frac{3}{2}$	-2	-1	$-2=-\frac{5}{3}$
		$-\frac{1}{2}\;\frac{3}{2}$	0 2	1	$-\frac{1}{3}+2=\frac{5}{3}$
		$\frac{1}{2}$	1	0	$+1=\frac{2}{3}$
		$-\frac{1}{2}$	0	-1	$+0=-\frac{1}{3}$
		$-\frac{3}{2}$	-2	-2	$-2=-\frac{7}{3}$

[1]) A. Landé Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925.

[2]) Als ich Herrn Pauli die auf einem von dieser Darstellung abweichenden (in Fußnote 3, S. 308 angegebenen) Wege gefundenen eindeutigen g-Werte des vorletzten Abschnittes mitteilte, schrieb er mir die hier wiedergegebene Ableitung der g-Summen, zugleich mit dem Hinweis auf die zweifelhafte Gültigkeit der eindeutigen g-Werte.

aus der Aufspaltung $m\,g_{\text{schwach}}$ des Atomrestes und der Aufspaltung $m\,g_{\text{stark}} = m_2$ des Leuchtelektrons. Tabelle 3 gibt die Aufspaltungen für die p-Terme des Neons an, die zur höheren Seriengrenze gehören. Bilden wir jetzt die zu den einzelnen Werten von $\overline{m}_1$ gehörigen Summen $\sum mg$, so bleiben diese beim Übergang zu schwachen Feldern erhalten. Die einzelnen Werte mg müssen aber jetzt die Produktform $\overline{m}_1 \cdot g$ haben. Wir erhalten [1])

Tabelle 4.

$\overline{m}_1$	−2	−1	0	1	2
mg_{mittel}	$-\frac{7}{3}$	$-\frac{4}{3}-\frac{5}{3}-\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}-\frac{1}{3}+\frac{1}{3}+\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}+\frac{4}{3}+\frac{5}{3}$	$\frac{7}{3}$
$\overline{m}_1 \cdot g$	$-2\cdot\frac{7}{6}$	$-\frac{7}{6}, -\frac{13}{6}:2$	0 0 0 0	$\frac{13}{6}:2,\ \frac{7}{6}$	$2\cdot\frac{7}{6}$

und damit die g-Werte:

$^3P_0$	$^3P_1$	$^3D_1$	$^3D_2$
$\frac{0}{0}$	$\frac{13}{6}:2$		$\frac{7}{6}$

Berechnen wir auch die g-Werte für einige andere Neonterme, so erhalten wir als g-Werte für hochangeregte Terme die in der dritten Spalte der Tabelle 5 angegebenen. Die Tabelle gibt noch die g-Werte

Tabelle 5.

		g tiefer Term	g Seriengrenze	g beobachtet
s:	$^3P_0$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
	$^3P_1$	$\frac{3}{2}$	$\frac{4}{3}$	1,46
	$^1P_1$	1	$\frac{7}{6}$	1,03
	$^3P_2$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	1,50
p:	$^3P_0$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
	$^3P_1$	$\frac{3}{2}$	$\frac{13}{6}:2$	1,34
	$^3D_1$	$\frac{3}{2}$		0,67
	$^3D_2$	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{6}$	1,23
	$^1S_0$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$
	$^1P_1$	1	$\frac{17}{6}:2$	1,00
	$^3S_1$	2		1,98
	$^3P_2$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}:2$	1,30
	$^1D_2$	1		1,14
	$^3D_3$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{3}$	1,33

[1]) Vgl. das entsprechende Verfahren bei W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **16**, 155, 1923, und A. Landé, Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925.

für tiefe Terme (Landés g-Formel) sowie die beim jeweils tiefsten Term gemessenen g-Werte[1]) an.

Eine eindeutige Verteilung der noch stehengebliebenen g-Summen auf die einzelnen Terme ist nur möglich mit Hilfe einer Modellvorstellung. Als solche bietet sich das Heisenbergsche Schema I dar. Dort umkreist im Falle des Neons ein Leuchtelektron mit dem Drehimpuls $k_1 = k$ ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$) einen Atomrest mit dem Drehimpuls r ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$). Das Modell ist dasselbe wie das, das nahezu (d. h. bis auf Summanden $\frac{1}{2}$) die Landésche g-Formel liefert, wenn man das magnetische Moment des Restes gleich $2r$ setzt[2]). Wir schließen also aus unserem Modell

$$g = 1 + \delta \frac{j^2 - \frac{1}{4} - k^2 + r^2}{2\,(j^2 - \frac{1}{4})}, \qquad (1)$$

wo $1 + \delta$ das magnetische Moment des Restes ist. Es zeigt sich nun, daß die oben berechneten g-Summen sich allgemein stets eindeutig so verteilen lassen, daß diese Darstellung gilt und man zu jedem Rest einen Wert von δ erhält. Man erhält für die p-Terme die g-Werte der Tabelle 6.

Tabelle 6.

r	j	δ	g	r	j	δ	g
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	-1	1	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{0}{0}$ $\frac{1\,3}{1\,2}$ $\frac{1\,5}{1\,2}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{0}{0}$ $\frac{7}{6}$ $\frac{6}{6}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$ $\frac{5}{2}$ $\frac{7}{2}$ $\frac{7}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{7}{4}$ $\frac{1\,7}{1\,2}$ $\frac{4}{3}$

Es zeigt sich dabei ganz allgemein, daß $\frac{1}{2}\sum(1+\delta)$ der beiden Reste, die aus einem Zustand des Ions durch Verzweigung entstehen, gleich dem g-Wert dieses Zustandes ist[3]).

Ob die hier abgeleiteten eindeutigen g-Werte in der Seriengrenze wirklich erreicht werden, erscheint zweifelhaft, da das benutzte Modell ja bei Neon eine Ordnung der Terme in Singuletts, Tripletts und Quintetts liefert, die, was die energetische Lage der Terme betrifft, auch in der Nähe der Seriengrenze nicht der Wirklichkeit entspricht. Wir müssen also wohl bei der Darstellung der Tabelle 5 stehenbleiben.

---

[1]) E. Back, Ann. d. Phys. **76**, 317, 1925. Vgl. auch S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 794, 1925, und I, S. 358.

[2]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **20**, 371, 1923.

[3]) Diese Forderung zusammen mit (1) genügt auch zur Festlegung der g-Werte.

Über die Hautwirkung in Kreiszylindern mit komplexer Permeabilität.

Von B. Wwedensky in Moskau.

Mit Tabellen, berechnet von B. Schillerow in Moskau.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1925.)

Es werden Formeln für die Berechnung des Widerstandes und der Selbstinduktion, sowie der wirksamen Permeabilität und der Energieabsorption von geraden magnetisierbaren Drähten angegeben, wobei die durch die Eigenschaften des ferromagnetischen Stoffes bedingte Phasenverzögerung zwischen der magnetischen Feldstärke und der magnetischen Induktion mit in Betracht gezogen wird. Die erhaltenen Formeln erweitern die bekannten Hautwirkungsformeln von Zenneck.

Die komplexe Permeabilität

$$\mu' = \mu - i\varrho' \tag{1}$$

wurde von Arkadiew[1]) für den Fall eingeführt, wo ein Ferromagnetikum, der Wirkung eines magnetischen Wechselfeldes unterworfen, Energieabsorption aufweist, die nicht auf Wirbelstromverluste, sondern auf gewisse Eigenschaften des Stoffes selbst zurückzuführen ist. Der Begriff der komplexen Permeabilität wird in den letzten Jahren nicht bloß auf rein physikalischem [Gans und Loyarte[2])], sondern auch auf dem Gebiete der Technik [Truxa[3])] angewandt.

Es sei noch bemerkt, daß die komplexe Form der Permeabilität die Tatsache ausdrückt, daß die magnetische Induktion dem Feldvektor um den Winkel φ nacheilt, wobei

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\varrho'}{\mu} \tag{2}$$

ist, und diese Phasendifferenz von den Eigenschaften des Stoffes selbst bedingt ist.

In Fällen, wo die genannte Phasendifferenz besteht[4]), kann man selbstverständlich die Hautwirkung der Wirbelströme schon nicht mehr nach den üblichen Zenneckschen[5]) Formeln berechnen.

In dem Hautwirkungsproblem werden zwei Fälle unterschieden: Fall A, wo der elektrische Feldvektor der Achse des Körpers parallel,

---

[1]) W. Arkadiew, Phys. ZS. **14**, 928, 1913; insbesondere ZS. f. Phys. **27**, 37, 1924, daselbst auch ausführliche Literaturangaben.

[2]) R. Gans und R. Loyarte, Ann. d. Phys. **64**, 209, 1921.

[3]) L. Truxa, Arch. f. Elektrotechn. **12**, 354, 1923.

[4]) Zusammenfassende Übersicht solcher Fälle vgl. bei W. Arkadiew, l. c. (zweite zit. Arbeit).

[5]) J. Zenneck, Ann. d. Phys. **11**, 1135, 1903.

also der magnetische senkrecht dazu gerichtet ist, welchen Fall wir der Kürze halber als „elektrischen Hauteffekt" bezeichnen wollen, und Fall B, wo der magnetische Vektor der Achse des Körpers parallel ist („magnetischer Effekt").

Arkadiew hat Formeln des „elektrischen" Effekts für den Fall einer sehr großen Entwicklung desselben ($k \gg 1$, s. unten) gegeben, welcher Fall mit demjenigen einer Platte identisch ist. Gans und Loyarte[1]) gaben ferner Formeln, die auch für mäßigere Entwicklung des „elektrischen" Effekts gültig sind.

In diesem Artikel werden Formeln für beide Effekte, sowohl den „elektrischen" als auch den „magnetischen", zusammengefaßt bzw. neu entwickelt und mit Kurven bzw. Tabellen erläutert, die die Berechnungen für jeden beliebigen Grad der Entwicklung des Effektes ermöglichen.

In der folgenden Betrachtung müssen gemäß der Theorie[2]) der komplexen Permeabilität die drei folgenden Fälle unterschieden werden:

Phasenwinkel (B, H) φ	μ'	Charakteristische Eigenschaft	Unsere Bezeichnung
$\varphi = 0$	μ	μ' rein reell, $b = 0$	Zenneckscher Fall
$0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$	$\mu - i\varrho'$	$+\mu$	Fall (I)
$\frac{\pi}{2} < \varphi < \pi$	$-\mu - i\varrho'$	$-\mu$	Fall (II)
$\varphi = \frac{\pi}{2}$	$-i\varrho'$	$\mu = 0$	Fall (III)

Für den Zenneckschen Fall haben wir die wohlbekannten Kurven[3]); die übrigen drei Fälle bedürfen besonderer Untersuchung, wobei klargestellt wird, daß für die Fälle (I) und (II) dieselben Kurven angewandt werden können.

Was ferner das Anwendungsgebiet der unten angeführten Formeln und Kurven anbetrifft, so sind sie in erster Linie für die magnetischen Messungen in Wechselfeldern bestimmt, wo die Größen μ und ϱ' $\left(\text{bzw. } \varrho = \frac{\varrho'}{2T}\right)$ nach verschiedenen Methoden[4]) bestimmt werden[5]); doch

[1]) l. c.

[2]) W. Arkadiew, l. c., wo aber μ eine algebraische Größe ist. Hier betrachten wir μ als wesentlich positiv und versehen es dafür mit dem entsprechenden Vorzeichen.

[3]) J. Zenneck, l. c.

[4]) Vgl. die Übersicht derselben bei W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **27**, 37, 1924.

[5]) Wenigstens für schwache Felder, wo μ als von H unabhängig betrachtet werden darf.

kann den angeführten Formeln und Kurven auch ein gewisser rein praktischer Wert beigelegt werden (vgl. oben), indem man nämlich die Wirkung der Hysteresis mathematisch durch Einführung der komplexen Permeabilität deutet.

§ 1. Allgemeine Formeln. Die ganze Betrachtungsweise ist an die Zennecksche (l. c.) angeschlossen, der bekanntlich neben den elektrischen Größen

$$\left.\begin{aligned} R' &= \text{Widerstand für Wechselstrom,}\\ L_i' &= \text{innere Selbstinduktion für Wechselstrom,}\\ R_0 &= \text{Gleichstromwiderstand} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

entsprechende magnetische Größen einführt:

$$\left.\begin{aligned} w' &= \text{„magnetischer Widerstand“ für Wechselfeld,}\\ p' &= \text{„magnetische Selbstinduktion“ für Wechselfeld,}\\ w_0 &= \text{magnetischer Widerstand für konstantes Feld.} \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

Die Größen $\frac{R'}{R_0}$ und $\frac{\nu L_i'}{R_0}$ einerseits und $\frac{w'}{w_0}$, $\frac{\nu p'}{w_0}$ andererseits (ν = Kreisfrequenz) werden in Abhängigkeit von dem Parameter

$$k = \frac{d}{2}\sqrt{\frac{\pi\mu\nu\sigma}{2}} \qquad (5)$$

dargestellt, wo d den Drahtdurchmesser, σ die elektrische Leitfähigkeit bedeuten.

Die Größe μ ist bei Zenneck die nach üblichen (auch statischen) Methoden bestimmte Permeabilität.

Ferner ergibt sich:

$$R' + i\nu L_i' = \frac{2ih\nu\mu}{d}\cdot\frac{J_0(k\sqrt{-8i})}{J_0'(k\cdot\sqrt{-8i})} = R_0\cdot\sqrt{2}\cdot\xi\cdot\frac{J_0(\xi\sqrt{8})}{J_1(\xi\sqrt{8})} \qquad (6)$$

und

$$w' + i\nu p' = \frac{2ih\nu\sigma}{d}\cdot\frac{J_0(k\sqrt{-8i})}{J_0'(k\sqrt{-8i})} = w_0\cdot\sqrt{2}\cdot\xi\cdot\frac{J_0(\xi\sqrt{8})}{J_1(\xi\sqrt{8})}, \qquad (7)$$

wo h die Länge des Zylinders, J_0, J_1 und J_0' die üblichen Bezeichnungen für die Besselschen Funktionen und ihre Derivierten, und ξ einen komplexen Parameter:

$$\xi = k\sqrt{-i} = \frac{d}{2}\cdot\sqrt{\frac{\pi\mu\nu\sigma}{2}}\cdot\sqrt{-i} = \frac{d}{2}\cdot\sqrt{\frac{-\pi\mu\nu\sigma i}{2}} \qquad (8)$$

bedeuten.

Die Gleichungen (6) und (7) folgen aus der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial a^2} + \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial u}{\partial a} = 4\pi\mu\sigma \frac{\partial u}{\partial t}, \tag{9}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} u &= j_a \text{ für den elektrischen,} \\ u &= B_a \text{ „ „ magnetischen} \end{aligned}\right\} \text{Effekt}$$

und j_a die Stromdichte, B_a die magnetische Induktion im Abstand a von der Zylinderachse sind.

Für beliebiges ξ gilt ferner:

$$\sqrt{2} \cdot \xi \cdot \frac{J_0(\xi\sqrt{8})}{J_1(\xi\sqrt{8})} = 1 - \xi^2 - \frac{\xi^4}{3} - \frac{\xi^6}{6} \text{ usw.} \tag{10}$$

§ 2. **Einführung der komplexen Permeabilität, verschiedene Fälle.** Führen wir nun in die Betrachtung die komplexe Permeabilität nach der Gleichung (1) ein, so kommt es schließlich darauf hinaus, daß wir in der Gleichung (9) und ebenso auch in den Gleichungen (6), (7) und (10) anstatt μ die komplexe Größe μ' einführen[1]). Um einen möglichst einfachen Anschluß an die Zenneckschen Formeln und Kurven zu erhalten, setzen wir für die Fälle:

(I) $$\mu' = \mu - i\mu b = \mu(1 - ib), \tag{11}$$

(II) $$\mu' = -\mu - i\mu b = -\mu(1 + ib), \tag{12}$$

wobei $b = -\operatorname{tg}\varphi$ ist, und

III) $$\mu' = -i\varrho'. \tag{13}$$

Dann berechnet sich die Größe ξ^2 aus (8) zu:

Fall (I) $$\xi^2 = -\frac{l^2}{4} \cdot \frac{\pi\nu\sigma}{2} \cdot \mu(1 - ib) \cdot i = -(i + b)k^2, \tag{14}$$

Fall (II) $$\xi^2 = +\frac{d^2}{4} \cdot \frac{\pi\nu\sigma}{2} \cdot \mu \cdot (1 + ib) \cdot i = +(i - b)k^2, \tag{15}$$

falls wir für den Parameter k die Zenneckssche Bestimmung (5) behalten.

Dagegen setzen wir für den Fall (III) statt (5)

$$l = \frac{d}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi\varrho'\nu\sigma}{2}}, \tag{16}$$

womit

Fall (III) $$\xi^2 = \frac{d^2}{4} \cdot \frac{\pi(-i\varrho')\nu\sigma}{2}(-i) = -l^2 \tag{17}$$

wird.

---

[1]) Den Beweis vgl. für den elektrischen Fall bei R. Gans und R. Loyarte, l. c.

Setzen wir nun (10) in (6) bzw. (7) ein und berücksichtigen (14) bzw. (15) und (16), so erhalten wir:

§ 3. „Elektrischer Effekt". Allgemeiner Ausdruck:

$$\frac{R' + i\nu L_i'}{R_0} = 1 - \xi^2 - \frac{\xi^4}{3} - \frac{\xi^6}{6} \cdots$$

a) Zenneckscher Fall; $\mu' = \mu$; $\xi^2 = -ik^2$:

$$\frac{R' + i\nu L_i'}{R_0} = 1 + ik^2 + \frac{k^4}{3} - i\frac{k^6}{6} + \cdots, \tag{18}$$

also die Zenneckschen Formeln.

b) Fall (I); $\mu' = \mu(1 - ib)$; ξ^2 vgl. (14):

$$\frac{R' + i\nu L_i'}{R_0} = 1 + (i + b)k^2 - \frac{1}{3}(i + b)^2 . k^4 + \frac{1}{6}(i + b)^3 . k^6 + \cdots,$$

also

$$\text{Fall } (+\mu)\begin{cases} \dfrac{R'}{R_0} = 1 + b.k^2 + \dfrac{1}{3}(1 - b^2)k^4 + \dfrac{1}{6}\cdot(b^3 - 3b)k^6 + \cdots \\ \dfrac{\nu L_i'}{R_0} = k^2 - \dfrac{2}{3}\cdot b.k^4 + \dfrac{1}{6}(3b^2 - 1)k^6 + \cdots \end{cases} \tag{19}$$

Für $b = 0$ erhalten wir daraus die Zenneckschen Formeln (17).

c) Fall (II); $\mu' = -\mu(1 + ib)$; ξ^2 vgl. (15):

$$\frac{R' + i\nu L_i'}{R_0} = 1 - (i - b)k^2 - \frac{1}{3}\cdot(i - b)^2 . k^4 - \frac{1}{6}\cdot(i - b)^3 . k^6 \ldots,$$

also

$$\text{Fall } (-\mu)\begin{cases} \dfrac{R'}{R_0} = 1 + bk^2 + \dfrac{1}{3}\cdot(1 - b^2) . k^4 + \dfrac{1}{6}(b^3 - 3b)k^6 + \cdots \\ \dfrac{\nu L_i'}{R_0} = -k^2 + \dfrac{2}{3}bk^4 - \dfrac{1}{6}(3b^2 - 1)k^6. \end{cases} \tag{20}$$

Der Vergleich von (20) mit (19) ergibt:

$$\left(\frac{R'}{R_0}\right)_{+\mu} = +\left(\frac{R'}{R_0}\right)_{-\mu} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\nu L_i'}{R_0}\right)_{+\mu} = -\left(\frac{\nu L_i'}{R_0}\right)_{-\mu}, \tag{21}$$

d. h. die energieverbrauchende (konsumptive) Komponente des komplexen Widerstandes behält ihr Vorzeichen beim Wechsel desselben bei μ; dagegen verändert dabei die konservative Komponente ihr Zeichen.

Dies Resultat (21) besteht bei allen möglichen Werten von μ bzw. k und b; für großes ξ folgt dies aus den Formeln von § 4.

d) Fall (III); $\mu' = -i\varrho'$; $\xi^2 = -l^2$ vgl. (16):

$$\frac{R' + i\nu L_i'}{R_0} = 1 + l^2 - \frac{l^4}{3} + \frac{l^6}{6} + \cdots,$$

also:

$$\text{Fall } \mu = 0 \begin{cases} \dfrac{R'}{R_0} = 1 + l^2 - \dfrac{l^4}{3} + \dfrac{l^6}{6} + \cdots, \\ \dfrac{\nu L_i'}{R_0} = 0. \end{cases} \tag{22}$$

Die innere Selbstinduktion wird in diesem Falle Null, da die reelle Komponente des magnetischen Flusses zu Null wird.

Diese Formeln (22) können wir auch aus (19) bzw. (20) erhalten, wenn wir dort $k = 0$ und $k^2 b = l^2$ setzen.

§ 4. „Elektrischer Effekt" bei sehr großem k ($k \to \infty$). Wenn k oder richtiger ξ dem Grenzwert ∞ zustrebt, gelten bekanntlich die asymptotischen Ausdrücke für Besselsche Funktionen, als Funktion von ξ (nicht ξ^2!).

Für den Fall (I) erhalten wir zunächst aus (14):

$$\xi = \pm k . \sqrt{-(i+b)} = \mp M \pm i N,$$

wo

$$M = k \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1+b^2} - b}{2}} \quad \text{und} \quad N = k \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1+b^2} + b}{2}}. \tag{23}$$

Von den beiden Werten (23) liefert nur der Wert:

$$\xi = M - i N \tag{24}$$

im folgenden den positiven Wert für den Widerstand R', so daß der andere Wert $\xi = -M + i N$ zu verwerfen ist; ξ liegt also im vierten Quadranten. Für diesen Fall haben wir die Formeln[1]):

$$J_0(z) = \frac{e^{i\left(z - \frac{\pi}{4}\right)}}{\sqrt{2\pi z}} \cdot \left(1 - \frac{i}{8z} - \frac{9}{128 z^2} + \frac{75 i}{1024 z^3} + \cdots\right).$$

$$J_1(z) = \frac{e^{i\left(z - \frac{\pi}{4}\right)}}{\sqrt{2\pi z}} \cdot \frac{1}{i} \cdot \left(1 + \frac{3i}{8z} + \frac{15}{128 z^2} - \frac{105 i}{1024 z^3} - \cdots\right),$$

also

$$\frac{J_0(z)}{J_1(z)} = i\left(1 - \frac{i}{2z} - \frac{3}{8 z^2} + \frac{3i}{8 z^3} + \cdots\right).$$

Setzen wir hier $z = \xi\sqrt{8}$ ein, so erhalten wir mittels (6):

$$\frac{R' + i\nu L_i'}{R_0} = i\sqrt{2}\,\xi + \frac{1}{4} - \frac{3 i \sqrt{2}}{64 \xi} - \frac{3}{128 \xi^2} \cdots \tag{25}$$

[1]) Siehe z. B. A. Gray und G. B. Mathews, Treatise on Bessel Functions, II Ed., S. 57.

und mit ξ aus (24), wenn wir noch das letzte Glied fortlassen:

$$\frac{R'}{R_0} = N \cdot \sqrt{2} + \frac{1}{4} + \frac{3N}{64 \cdot (M^2 + N^2)}$$

und

$$\frac{\nu L_i'}{R_0} = M\sqrt{2} - \frac{3M}{64\,(M^2 + N^2)}$$

oder, wenn wir M und N aus (23) einsetzen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{R'}{R_0} &= k\sqrt{\sqrt{1+b^2}+b} + \frac{1}{4} + \frac{3 \cdot \sqrt{\sqrt{1+b^2}+b}}{64 \cdot k \cdot \sqrt{1+b^2}}, \\ \frac{\nu L_i'}{R_0} &= k\sqrt{\sqrt{1+b^2}-b} - \frac{3\sqrt{\sqrt{1+b^2}-b}}{64 \cdot k \cdot \sqrt{1+b^2}}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Das sind die Formeln von Gans und Loyarte[1]).

Für großes k (etwa für $k > 10$) brauchen wir in den Gleichungen nur das erste Glied beizubehalten, wobei der Fehler nicht mehr als 2,5 Proz. betragen wird. Für solche Fälle und auch dann, wo keine große Genauigkeit erforderlich ist oder wo eine solche auch nicht zu erhalten ist (z. B. bei $k > 5$ in nicht allzu kleinen Feldern, wo μ bereits von H abhängt), genügt es, zu setzen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{R'}{R_0} &= k \cdot \sqrt{\sqrt{1+b^2}+b}, \\ \frac{\nu L_i'}{R_0} &= k \cdot \sqrt{\sqrt{1+b^2}-b}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Dann haben wir:

$$\frac{R' \cdot \nu L_i'}{R_0^2} = k^2 = \frac{d^2}{4} \cdot \frac{\pi \nu \sigma \mu}{2} = \frac{h}{2R_0} \cdot \nu \mu,$$

also:

$$\mu = \frac{2R' \cdot L_i'}{R_0 h}.$$

Und ferner

$$\frac{R'}{\nu L_i'} = \sqrt{1+b^2} + b,$$

d. h.

$$b = \frac{1}{2}\left(\frac{R'}{\nu L_i'} - \frac{\nu L_i'}{R'}\right).$$

So werden μ und b bestimmt; wir führen noch die Formeln für die magnetische Leitfähigkeit an:

$$\varrho = \frac{\mu b}{2T} = \frac{\nu \mu b}{4\pi} = \frac{1}{4\pi R_0 h} \cdot (R'^2 - \nu^2 L_i^2)$$

---

[1]) l. c.

und den Modul der komplexen Permeabilität

$$\text{Mod}\,\mu' = \mu\sqrt{1+b^2} = \frac{1}{\nu \cdot R_0 h}(R'^2 + \nu^2 L_i'^2),$$

welcher von Page[1]) angewandt wird.

Es sei noch zu bemerken, daß mittels der Beziehung

$$2\varrho T = \mu b$$

die Formeln (27) leicht in die Form übergehen:

$$\frac{R'}{R_0} = \frac{d}{2}\sqrt{\frac{\pi\nu\sigma\mu_k}{2}}$$

und

$$\frac{\nu L_i'}{R_0} = \frac{d}{2}\cdot\sqrt{\frac{\pi\nu\sigma\mu_n}{2}},$$

wo

$$\mu_k = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} + \varrho'$$

und

$$\mu_n = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} - \varrho'$$

die von Arkadiew[2]) eingeführten scheinbaren Permeabilitäten „nach der Absorption" und „nach dem Brechungskoeffizienten" bedeuten, und $\varrho' = 2\varrho T$, Gleichung (1) ist.

Selbstverständlich gehen alle angeführten Formeln für $b = 0$ in die entsprechenden Formeln Zennecks über.

Was den Fall (II) betrifft, so könnte man leicht die den Formeln (26) entsprechenden Formeln

$$\text{Fall (II)} \quad \left\{\begin{aligned} \frac{R'}{R_0} &= k\sqrt{\sqrt{1+b^2}+b} + \frac{1}{4} + \frac{3\cdot\sqrt{\sqrt{1+b^2}+b}}{64\,k\sqrt{1+b^2}}, \\ \frac{\nu L_i'}{R_0} &= -k\sqrt{\sqrt{1+b^2}-b} + \frac{3}{64}\cdot\frac{\sqrt{\sqrt{1+b^2}-b}}{k\cdot\sqrt{1+b^2}} \end{aligned}\right\} \qquad (26')$$

direkt aus entsprechenden Ausdrücken[3]) für J_0 und J_1 erhalten, wenn man nur beachtet, daß in diesem Falle

$$\xi = -M - iN$$

zu setzen ist, und daß also ξ im dritten Quadranten liegt. Doch können wir diese Rechnung fortlassen, da ja (26') direkt aus (21) folgt.

---

[1]) L. Page, Phys. Rev. **21**, 456, 1923.
[2]) l. c.
[3]) A. Gray und G. B. Mathews, l. c. S. 61.

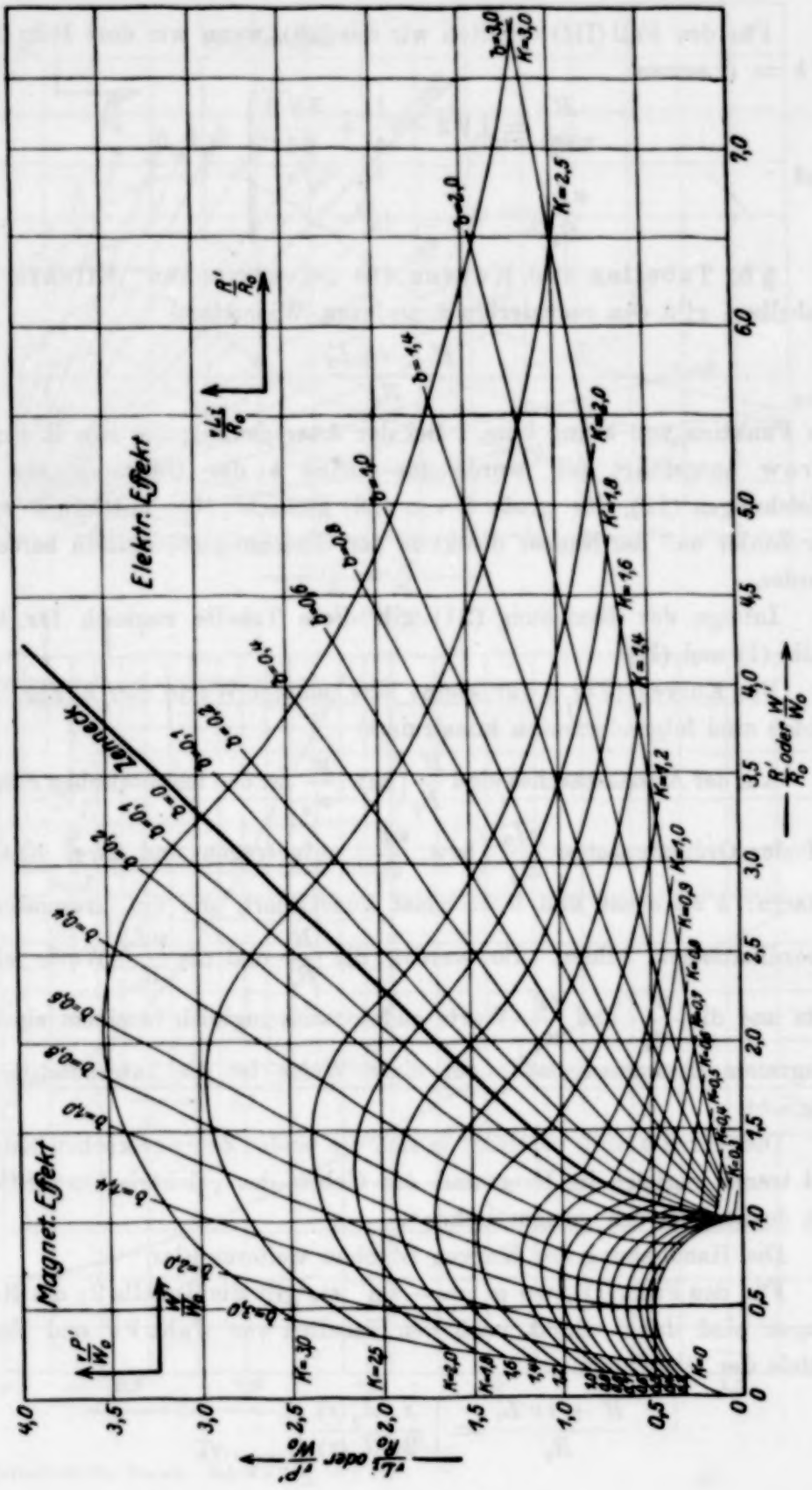

Elektr. Effekt
Magnet. Effekt
Zahnreck
b=3,0
b=2,0
b=1,4
b=1,0
b=0,8
b=0,6
b=0,4
b=0,3
b=0,2
b=0,1
b=0
K=3,0
K=2,5
K=2,0
K=1,8
K=1,6
K=1,4
K=1,2
K=1,0
K=0,8
K=0,6
K=0,5
K=0,4
K=0,3
K=0,2
K=0,1
K=0
0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5
4,0
4,5
5,0
6,0
7,0

Fig. 1.

Für den Fall (III) erhalten wir aus (26), wenn wir dort $k = 0$ und $k^2 b = l^2$ setzen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{R'}{R_0} &= l\sqrt{2} + \frac{1}{4} + \frac{3\sqrt{2}}{64\,l} \\ \text{und} \qquad \frac{\nu L_i'}{R_0} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

§ 5. Tabellen und Kurven des „elektrischen" Effekts. Die Tabelle 1 gibt den reduzierten komplexen Widerstand

$$\frac{R' + i\nu L_i'}{R_0}$$

als Funktion von k und b an. Bei der Ausrechnung, die von B. Schillerow ausgeführt ist, wurde für kleine k der Gebrauch von den Gleichungen (19), für große k von (26) gemacht; für mittlere k mußte der Zähler und der Nenner direkt in der Gleichung (6) einzeln berechnet werden.

Infolge der Beziehung (21) gilt diese Tabelle zugleich für beide Fälle (I) und (II).

Die Kurven (Fig. 1 für kleine bzw. mäßige Werte von k, Fig. 2 für große) sind folgendermaßen konstruiert:

Auf der Abszissenachse sind $\frac{R'}{R_0}$ (bzw. $\frac{w'}{w_0}$ für den magnetischen Effekt), auf der Ordinatenachse $\frac{\nu L_i'}{R_0}$ (bzw. $\frac{\nu p'}{w_0}$) aufgetragen und zwei Kurvenscharen: $k = \text{const}$ und $b = \text{const}$ konstruiert, die ein krummliniges Koordinatennetz bilden. So werden die $\frac{R'}{R_0}$- und die $\frac{\nu L_i'}{R_0}$-Werte einerseits und die $\frac{w'}{w_0}$- und $\frac{\nu p'}{w_0}$-Werte andererseits zugleich in einem einzigen Diagramm zusammengefaßt; auf diese Weise ist die Interpolation ermöglicht.

Die Kurve $b = 0$ vereinigt in sich die beiden Zenneckschen Kurven und trennt zugleich im Diagramm das Gebiet des „elektrischen" Effekts von demjenigen des „magnetischen".

Die Handhabung der Kurven ist ohne weiteres klar.

Für den Fall (III), wo $\mu' = -i\varrho'$ ist, gilt die Tabelle 2; die Rechnungen sind dabei direkt nach den Tabellen von Jahnke und Emde mittels der Gleichung

$$\frac{R' + i\nu L_i'}{R_0} = \left| \frac{z}{2} \cdot \frac{J_0(z)}{J_1(z)} \right|_{z = -il\sqrt{8}}$$

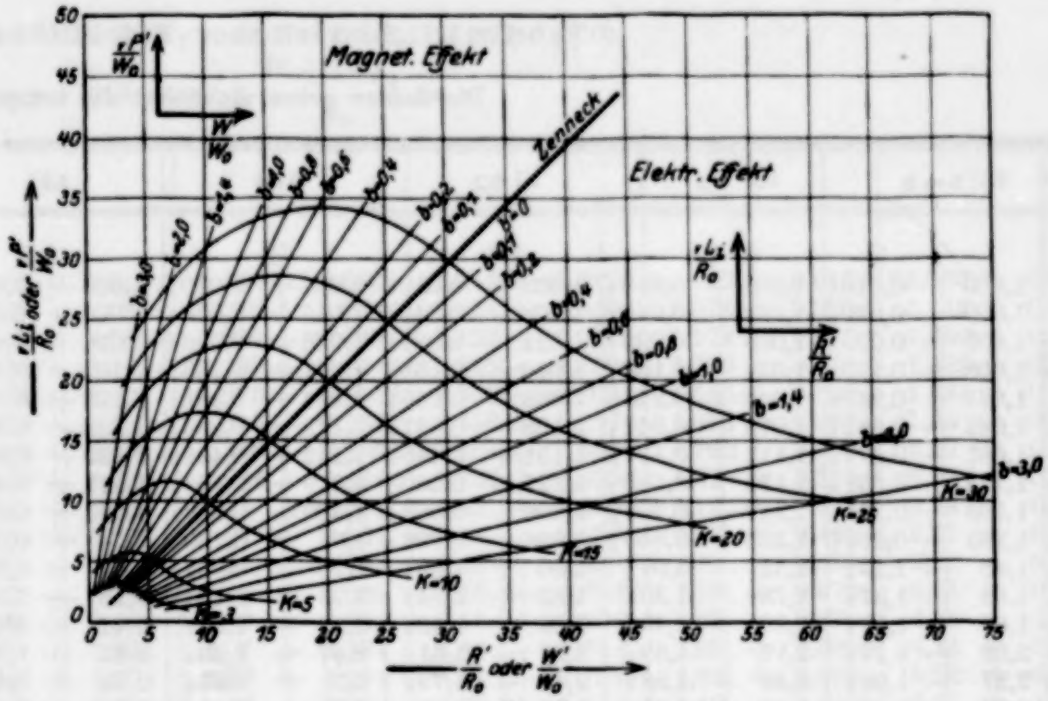

Magnet. Effekt
Elektr. Effekt
Zenneck
b=0
b=0,2
b=0,4
b=0,6
b=0,8
b=1,0
b=1,4
b=2,0
b=3,0
K=5
K=10
K=15
K=20
K=25
K=30

Fig. 2.

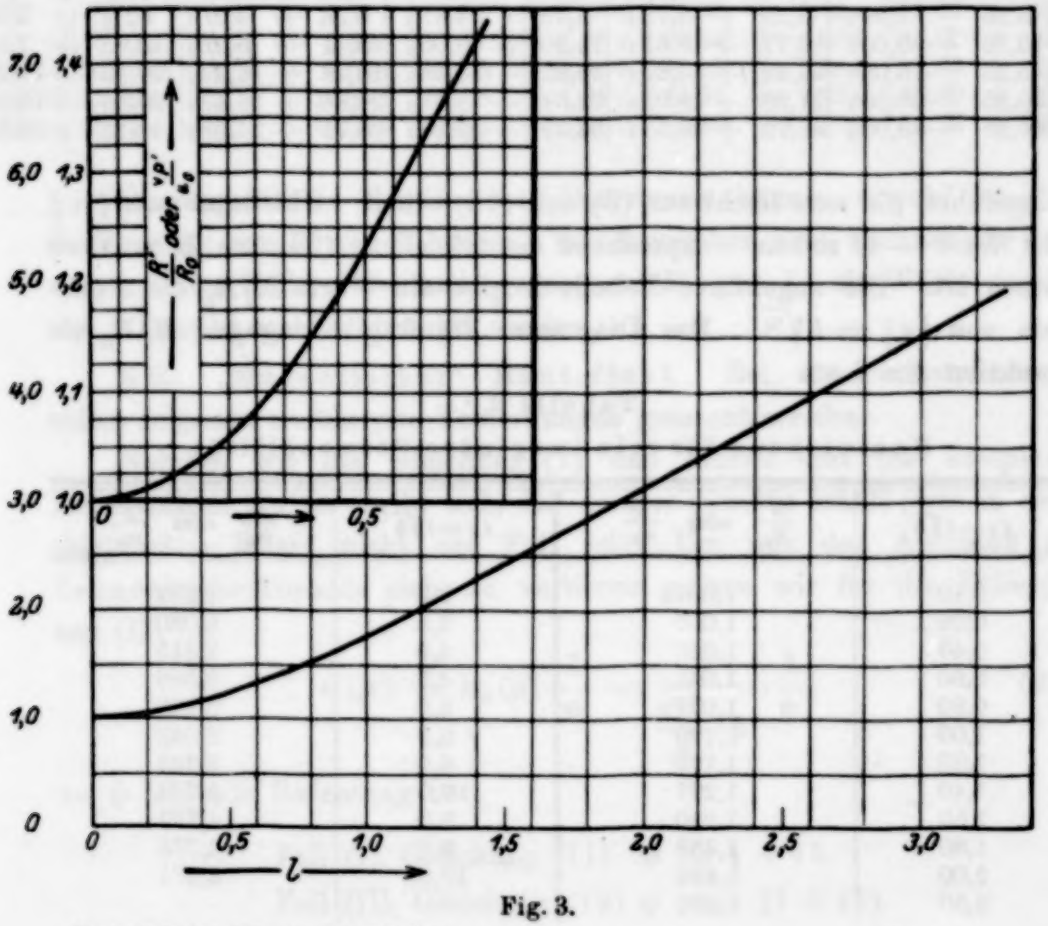

0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
l

Fig. 3.

Tabelle 1. „Elektrischer" Effekt für rein

Die Zahlen geben die Werte des komplexen

k	$b=0$	0,1	0,2	0,4	0,6
0	1	1	1	1	1
0,1	1,000 + 0,010 i	1,001 + 0,010 i	1,002 + 0,010 i	1,004 + 0,010 i	1,006 + 0,010 i
0,2	1,000 + 0,040 i	1,004 + 0,040 i	1,008 + 0,040 i	1,016 + 0,040 i	1,024 + 0,040 i
0,3	1,003 + 0,090 i	1,009 + 0,090 i	1,021 + 0,089 i	1,038 + 0,088 i	1,056 + 0,087 i
0,4	1,008 + 0,159 i	1,024 + 0,158 i	1,040 + 0,156 i	1,071 + 0,153 i	1,102 + 0,150 i
0,5	1,021 + 0,247 i	1,045 + 0,243 i	1,068 + 0,240 i	1,114 + 0,232 i	1,159 + 0,225 i
0,6	1,042 + 0,352 i	1,075 + 0,342 i	1,108 + 0,337 i	1,172 + 0,323 i	1,233 + 0,311 i
0,7	1,081 + 0,472 i	1,118 + 0,457 i	1,151 + 0,445 i	1,242 + 0,422 i	1,330 + 0,410 i
0,8	1,123 + 0,601 i	1,176 + 0,580 i	1,227 + 0,560 i	1,319 + 0,524 i	1,419 + 0,494 i
0,9	1,186 + 0,735 i	1,247 + 0,705 i	1,306 + 0,668 i	1,420 + 0,628 i	1,528 + 0,590 i
1,0	1,265 + 0,891 i	1,330 + 0,840 i	1,396 + 0,796 i	1,52 + 0,730 i	1,64 + 0,678 i
1,2	1,45 + 1,13 i	1,52 + 1,07 i	1,60 + 1,02 i	1,75 + 0,927 i	1,88 + 0,85 i
1,4	1,68 + 1,37 i	1,75 + 1,30 i	1,83 + 1,24 i	1,99 + 1,13 i	2,15 + 1,03 i
1,6	1,88 + 1,57 i	1,96 + 1,49 i	2,05 + 1,42 i	2,23 + 1,30 i	2,41 + 1,19 i
1,8	2,08 + 1,77 i	2,17 + 1,69 i	2,27 + 1,61 i	2,47 + 1,46 i	2,67 + 1,34 i
2,0	2,27 + 1,98 i	2,38 + 1,88 i	2,48 + 1,79 i	2,71 + 1,63 i	2,93 + 1,49 i
2,5	2,77 + 2,48 i	2,90 + 2,36 i	3,03 + 2,25 i	3,31 + 2,04 i	3,59 + 1,87 i
3,0	3,27 + 2,98 i	3,42 + 2,84 i	3,58 + 2,70 i	3,91 + 2,45 i	4,25 + 2,25 i
5,0	5,26 + 4,99 i	5,52 + 4,75 i	5,78 + 4,52 i	6,34 + 4,11 i	6,91 + 3,76 i
10,0	10,26 + 10,00 i	10,77 + 9,51 i	11,30 + 9,05 i	12,41 + 8,22 i	13,55 + 7,52 i
15,0	15,25 + 15,00 i	16,02 + 14,27 i	16,83 + 13,58 i	18,48 + 12,34 i	20,19 + 11,29 i
20,0	20,25 + 20,00 i	21,28 + 19,02 i	22,34 + 18,11 i	24,86 + 16,45 i	26,83 + 15,05 i
30,0	30,25 + 30,00 i	31,79 + 28,53 i	33,39 + 27,16 i	36,71 + 24,68 i	40,12 + 22,57 i

ausgeführt, die man leicht aus (6) und (16) erhält. Hier muß man für ξ den Wert $-il$ setzen, entsprechend der Gleichung (24), wo $M = 0$ zu setzen ist. Die angeführte Tabelle 2 gibt die Werte R'/R_0 als Funktion von $|s| = l\sqrt{8}$. Das Diagramm Fig. 3 gibt dagegen R'/R_0 als Funktion von l an.

Tabelle 2.

Hautwirkung für rein imaginäre Permeabilität.

$is = l\sqrt{8}$	$\frac{R'}{R_0}$ oder $\frac{\nu p'}{u_0}$	$is = l\sqrt{8}$	$\frac{R'}{R_0}$ oder $\frac{\nu p'}{u_0}$
0,10	1,0013	3,0	1,852
0.20	1,005	3,5	2,080
0,40	1,020	4,0	2,315
0,60	1,043	4,5	2,555
0,80	1,077	5,0	2,798
1,00	1,120	5,5	3,042
1,20	1,170	6,0	3,293
1,40	1,227	7,0	3,783
1,60	1,240	8,0	4,277
1,80	1,359	9,0	4,775
2,00	1,433	10,0	5,271
2,50	1,634		

reelle oder komplexe Permeabilität ($\mu \neq 0$).

reduzierten Widerstandes: $\frac{R' + i\nu L_i'}{R_0}$ an.

0,8	1,0	1,4	2,0	3,0
1	1	1	1	1
1,008 + 0,010 i	1,010 + 0,010 i	1,014 + 0,010 i	1,020 + 0,010 i	1,030 + 0,010 i
1,032 + 0,039 i	1,040 + 0,039 i	1,054 + 0,039 i	1,078 + 0,038 i	1,116 + 0,037 i
1,073 + 0,086 i	1,090 + 0,085 i	1,122 + 0,083 i	1,172 + 0,080 i	1,250 + 0,076 i
1,130 + 0,147 i	1,160 + 0,144 i	1,215 + 0,139 i	1,296 + 0,132 i	1,423 + 0.122 i
1,203 + 0,291 i	1,273 + 0,213 i	1,328 + 0,203 i	1,444 + 0,189 i	1,621 + 0,170 i
1,290 + 0,299 i	1,343 + 0,288 i	1,458 + 0,277 i	1,610 + 0,247 i	1,84 + 0,214 i
1,385 + 0,382 i	1,466 + 0,366 i	1,601 + 0,336 i	1,790 + 0,303 i	2,07 + 0,262 i
1,497 + 0,466 i	1,594 + 0,444 i	1,757 + 0,405 i	1,97 + 0,359 i	2,30 + 0,303 i
1,63 + 0,55 i	1,73 + 0,53 i	1,92 + 0,469 i	2,17 + 0,413 i	2,54 + 0,351 i
1,76 + 0,63 i	1,87 + 0,60 i	2,08 + 0,533 i	2,37 + 0,466 i	2,78 + 0,397 i
2,04 + 0,78 i	2,14 + 0,74 i	2,42 + 0,656 i	2,76 + 0,569 i	3,26 + 0,478 i
2,31 + 0,95 i	2,46 + 0,89 i	2,75 + 0,782 i	3,16 + 0,673 i	3,75 + 0,560 i
2,59 + 1,09 i	2,77 + 1,02 i	3,11 + 0,90 i	3,57 + 0,771 i	4,25 + 0,642 i
2,88 + 1,23 i	3,07 + 1,15 i	3,46 + 1,01 i	3,98 + 0,869 i	4,74 + 0,722 i
3,16 + 1,37 i	3,38 + 1,28 i	3,81 + 1,12 i	4,39 + 0,967 i	5,23 + 0,803 i
3,88 + 1,72 i	4,16 + 1,60 i	4,69 + 1,41 i	5,40 + 1,217 i	6,51 + 1,005 i
4,59 + 2,07 i	4,93 + 1,92 i	5,56 + 1,69 i	6,44 + 1,454 i	7,71 + 1,206 i
7,47 + 3,46 i	8,03 + 3,21 i	9,09 + 2,83 i	10,55 + 2,43 i	12,67 + 2,01 i
14,68 + 6,93 i	15,79 + 6,43 i	17,92 + 5,66 i	20,84 + 4,86 i	25,08 + 4,03 i
21,89 + 10,40 i	23,56 + 9,65 i	26,75 + 8,49 i	31,13 + 7,29 i	37,49 + 6,04 i
29,10 + 13,86 i	31,33 + 12,87 i	35,58 + 11,32 i	41,31 + 9,72 i	49,90 + 8,06 i
43,52 + 20,80 i	46,87 + 19,31 i	53,25 + 16,98 i	62,00 + 14,59 i	74,72 + 12,09 i

Die angeführten Tabellen und Diagramme können sowohl für die Bestimmung von R' und L', wenn k und b gegeben sind, als auch für den umgekehrten Fall, wenn nach gegebenen R' und L' die Werte von μ und b gesucht werden, benutzt werden.

§ 6. „Magnetischer" Hauteffekt. Bei dieser Betrachtung sollen folgende einführende Bemerkungen gemacht werden:

Nehmen wir die Gleichung (7) und führen dort die komplexe Permeabilität ein, so ergibt sich, daß auch w dieselbe erhält (was in dem elektrischen Effekt nicht der Fall ist). Um nun den Anschluß an Zennecksche Formeln nicht zu verlieren, setzen wir für die Fälle (I) und (II):

$$w(\mu') = w_0(\mu) \cdot \frac{1}{\psi} = \frac{k}{\frac{\pi d^2}{4} \cdot \mu} \cdot \frac{1}{\psi}, \qquad (29)$$

wo ψ folgende Bedeutung hat:

Fall (I), Gleichung (11) $\psi = 1 - i\,b$,

Fall (II), Gleichung (12) $\psi = -(1 + i\,b)$.

Auf diese Weise führen wir unter w_0 denjenigen magnetischen Widerstand in die Formeln ein, welchen der betreffende Zylinder bzw. Draht im konstanten Felde erhalten würde, wenn er unter diesen Bedingungen die Permeabilität μ besäße.

So bringen wir (7) in die Form:

$$\frac{w' + i\nu p'}{w_0} = \frac{\sqrt{2}\cdot\xi}{\psi}\cdot\frac{J_0(\xi\sqrt{8})}{J_1(\xi\sqrt{8})} = \frac{1}{\psi}\left(1 - \xi^2 - \frac{\xi^4}{3} - \frac{\xi^6}{6}\cdots\right). \quad (7')$$

Weiter bekommen wir für verschiedene Fälle (vgl. § 3):

a) Zenneckscher Fall:

$$\mu' = \mu;\quad \xi^2 = -ik^2;\quad \psi = 1;\quad w_0(\mu') = w_0(\mu).$$

b) Fall (I): $\mu' = \mu(1 - ib)$; $\psi = 1 - ib$; $\xi^2 = -(i+b)k^2$, also:

$$\frac{w' + i\nu p'}{w_0} = \frac{1}{1-ib} + \frac{(i+b)k^2}{1-ib} - \frac{(i+b)^2}{(1-ib)}\cdot\frac{k^4}{3} + \frac{(i+b)^3}{(1-ib)}\cdot\frac{k^6}{6} + \cdots,$$

was ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{w'}{w_0} &= \frac{1}{1+b^2} + \frac{k^4}{3} - \frac{k^6\cdot b}{3} + \cdots, \\ \frac{\nu p'}{w_0} &= \frac{b}{1+b^2} + k^2 - \frac{k^4\cdot b}{3} - \frac{(1-b^2)}{6}\cdot k^6 + \cdots \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Im Falle $k = 0$ erhalten wir aus (30) zwar endliche Werte, doch sind diese Werte praktisch belanglos, da bei $k = 0$ $w_0 = 0$ wird. Daher ist die darauf bezügliche Zeile in der Tabelle 3 nur der Vollständigkeit halber angeführt.

c) Fall (II): $\mu' = -\mu(1 + ib)$; $\psi = -(1 + ib)$; $\xi^2 = (i-b)k^2$, also:

$$\frac{w' + i\nu p'}{w_0} = \frac{-1}{1+ib} - \frac{(i-b)k^2}{1+ib} + \frac{(i-b)^2}{1+ib}\cdot\frac{k^4}{3} - \frac{(i-b)^3}{1+ib}\cdot\frac{k^6}{6} - \cdots$$

Der Vergleich dieser Formel mit (30) ergibt:

$$\frac{(w')_{+\mu}}{w_0} = -\frac{(w')_{-\mu}}{w_0} \quad \text{und} \quad \frac{(\nu p')_{+\mu}}{w_0} = +\frac{(\nu p')_{-\mu}}{w_0}. \quad (31)$$

Dabei ist ausdrücklich zu bemerken, daß in w_0 in beiden Fällen die absolute Größe μ steht. Dann läßt der Vergleich von (31) mit (21) die allgemeine Aussage zu:

Sowohl beim „elektrischen" als auch beim „magnetischen" Effekt wird bei Veränderung des Vorzeichens von μ nur das Zeichen der konservativen Komponente verändert; die konsumptive Komponente behält ihr Vorzeichen unverändert bei.

d) Fall (III): $\mu = -i\varrho'; \quad \xi^2 = -l^2.$

Jetzt setzen wir:

$$w_0(\mu') = \frac{h}{\frac{\pi d^2}{4} \cdot (-i\varrho')} = u_0 \cdot \frac{1}{-i} = u_0 \cdot i,$$

wo noch

$$u_0 = \frac{4h}{\pi \cdot d^2 \cdot \varrho'}$$

genommen ist. Mit diesem Wert erhalten wir aus (7):

$$\frac{w' + i\nu p'}{u_0} = i \cdot \sqrt{2} \cdot \xi \cdot \frac{J_0(\sqrt{8} \cdot \xi)}{J_1(\sqrt{8} \cdot \xi)},$$

vgl. (22), so daß:

$$\left.\begin{aligned} \frac{w'}{u_0} &= 0, \\ \frac{\nu p'}{u_0} &= 1 + l^2 - \frac{l^4}{3} + \frac{l^6}{6} \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{28'}$$

wird. In diesem Falle wird also ein Eisenkern, eingebracht in die Spule eines Schwingungskreises, ausschließlich den Widerstand des Kreises und nicht seine Selbstinduktion vergrößern (vgl. weiter unten).

§ 7. Asymptotische Formeln des „magnetischen" Effekts. Ebenso, wie in § 4 erhalten wir jetzt unter Berücksichtigung von (29), anstatt (26):

$$\frac{w' + i\nu p'}{w_0} = \frac{i\sqrt{2} \cdot \xi}{\psi} + \frac{1}{4} - \frac{3i\sqrt{2}}{64 \cdot \xi \cdot \psi} - \cdots,$$

was für den Fall (I) mit $\psi = 1 - ib$ ergibt:

$$\frac{w' + i\nu p'}{w_0} = \frac{i\sqrt{2} \cdot (M - iN)}{1 - ib} + \frac{1}{4(1 - ib)} - \frac{3}{64k} \cdot \frac{\sqrt{2}}{(1 - ib)(M - iN)}$$

Setzen wir hier M und N aus (23) ein, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \frac{w'}{w_0} &= k \sqrt{\frac{\sqrt{1 + b^2} - b}{1 + b^2}} \\ &\quad + \frac{1}{4(1 - ib)} - \frac{3}{64k} \cdot \frac{\sqrt{2}}{(1 - ib)(M - iN)} \cdots \\ \text{und} \\ \frac{\nu p'}{w_0} &= k \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1 + b^2} + b}{1 + b^2}} \\ &\quad + \frac{b}{4(1 + b^2)} - \frac{3}{64k} \cdot \frac{\sqrt{1 + b^2} - 2b}{\sqrt{\sqrt{1 + b^2} + b}\,(\sqrt{1 + b^2})}, \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Tabelle 3. „Magnetischer" Effekt für rein
Die Zahlen geben den komplexen redu-

k	$b=0$	0,1	0,2	0,4	0,6
0	1	0,990 + 0,099 i	0,962 + 0,192 i	0,862 + 0,345 i	0,735 + 0,441 i
0,1	1,000 + 0,010 i	0,990 + 0,109 i	0,962 + 0,202 i	0,862 + 0,355 i	0,735 + 0,451 i
0,2	1,000 + 0,040 i	0,990 + 0,139 i	0,962 + 0,232 i	0,862 + 0,385 i	0,735 + 0,481 i
0,3	1,003 + 0,090 i	0,990 + 0,189 i	0,964 + 0,282 i	0,865 + 0,434 i	0,785 + 0,530 i
0,4	1,008 + 0,159 i	0,998 + 0,258 i	0,970 + 0,350 i	0,871 + 0,501 i	0,744 + 0,596 i
0,5	1,021 + 0,247 i	1,011 + 0,344 i	0,981 + 0,436 i	0,880 + 0,585 i	0,753 + 0,677 i
0,6	1,042 + 0,352 i	1,030 + 0,450 i	1,001 + 0,537 i	0,898 + 0,683 i	0,770 + 0,772 i
0,7	1,081 + 0,472 i	1,062 + 0,563 i	1,021 + 0,649 i	0,925 + 0,791 i	0,798 + 0,880 i
0,8	1,123 + 0,601 i	1,108 + 0,689 i	1,072 + 0,774 i	0,956 + 0,907 i	0,826 + 0,989 i
0,9	1,186 + 0,735 i	1,164 + 0,822 i	1,127 + 0,894 i	1,01 + 1,03 i	0,863 + 1,108 i
1,0	1,265 + 0,891 i	1,23 + 0,963 i	1,20 + 1,03 i	1,06 + 1,15 i	0,911 + 1,22 i
1,2	1,45 + 1,13 i	1,41 + 1,21 i	1,35 + 1,28 i	1,19 + 1,40 i	1,01 + 1,46 i
1,4	1,68 + 1,37 i	1,61 + 1,45 i	1,52 + 1,54 i	1,32 + 1,66 i	1,13 + 1,70 i
1,6	1,88 + 1,57 i	1,80 + 1,67 i	1,70 + 1,77 i	1,47 + 1,89 i	1,25 + 1,94 i
1,8	2,08 + 1,77 i	1,98 + 1,88 i	1,87 + 1,98 i	1,63 + 2,10 i	1,36 + 2,16 i
2,0	2,27 + 1,98 i	2,17 + 2,09 i	2,05 + 2,19 i	1,78 + 2,33 i	1,49 + 2,39 i
2,5	2,77 + 2,48 i	2,64 + 2,62 i	2,49 + 2,73 i	2,15 + 2,91 i	1,83 + 2,97 i
3,0	3,27 + 2,98	3,09 + 3,15 i	2,92 + 3,29 i	2,53 + 3,46 i	2,12 + 3,53 i
5,0	5,26 + 4,99	4,99 + 5,25 i	4,69 + 5,46 i	4,05 + 5,73 i	3,41 + 5,70 i
10,0	10,26 + 10,00 i	9,72 + 10,48 i	9,13 + 10,87 i	7,86 + 11,37 i	6,63 + 11,51 i
15,0	15,25 + 15,00 i	14,45 + 15,72 i	13,57 + 16,30 i	11,67 + 17,01 i	9,85 + 17,21 i
20,0	20,25 + 20,00 i	19,19 + 20,94 i	18,01 + 21,61 i	15,49 + 22,65 i	13,08 + 22,91 i
30,0	30,25 + 30,00 i	28,65 + 31,40 i	26,89 + 32,53 i	23,14 + 33,93 i	19,53 + 34,31 i

Bei genügend großen k (oder b) können wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{w'}{w_0} &= k \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1+b^2}-b}{1+b^2}}, \\ \frac{\nu p'}{w_0} &= k \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1+b^2}+b}{1+b^2}}, \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

analog (27).

Für den Fall $\mu = 0$ gilt, analog (28):

$$\frac{w'}{w_0} = 0; \quad \frac{\nu p'}{w_0} = l\sqrt{2} + \frac{1}{4} + \frac{3\sqrt{2}}{64 \cdot l}. \tag{34}$$

§ 8. Tabellen und Diagramme des magnetischen Effekts. Tabelle 3 gibt den reduzierten komplexen Widerstand

$$\frac{w' + i\nu L_i'}{w_0}$$

als Funktion von k und b, in vollständiger Analogie mit dem elektrischen Effekt. Alle anderen Bemerkungen sind dieselben, wie in § 5. Nur liegen die Punkte in Diagrammen (Fig. 1 und 2) links von der Zenneckschen

reelle oder komplexe Permeabilität ($\mu \neq 0$).
zierten magnetischen Widerstand an.

0,8	1,0	1,4	2,0	3,0
0,610 + 0,488 i	0,500 + 0,500 i	0,338 + 0,473 i	0,200 + 0,400 i	0,100 + 0,300 i
0,610 + 0,498 i	0,500 + 0,510 i	0,338 + 0,476 i	0,200 + 0,410 i	0,100 + 0,310 i
0,610 + 0,527 i	0,501 + 0,540 i	0,338 + 0,512 i	0,201 + 0,438 i	0,101 + 0,339 i
0,612 + 0,576 i	0,503 + 0,587 i	0,341 + 0,559 i	0,202 + 0,485 i	0,102 + 0,383 i
0,617 + 0,641 i	0,508 + 0,652 i	0,345 + 0,622 i	0,206 + 0,545 i	0,106 + 0,439 i
0,627 + 0,721 i	0,515 + 0,728 i	0,353 + 0,697 i	0,213 + 0,615 i	0,111 + 0,503 i
0,641 + 0,812 i	0,528 + 0,816 i	0,362 + 0,783 i	0,223 + 0,693 i	0,120 + 0,573 i
0,658 + 0,909 i	0,550 + 0,911 i	0,381 + 0,871 i	0,237 + 0,777 i	0,128 + 0,647 i
0,687 + 1,016 i	0,575 + 1,02 i	0,402 + 0,968 i	0,250 + 0,860 i	0,139 + 0,720 i
0,728 + 1,132 i	0,602 + 1,13 i	0,427 + 1,07 i	0,269 + 0,951 i	0,149 + 0,797 i
0,764 + 1,25 i	0,639 + 1,23 i	0,451 + 1,17 i	0,288 + 1,04 i	0,159 + 0,874 i
0,861 + 1,47 i	0,715 + 1,45 i	0,507 + 1,37 i	0,324 + 1,22 i	0,183 + 1,03 i
0,94 + 1,69 i	0,796 + 1,67 i	0,559 + 1,57 i	0,363 + 1,40 i	0,207 + 1,18 i
1,05 + 1,93 i	0,886 + 1,89 i	0,625 + 1,78 i	0,406 + 1,58 i	0,232 + 1,34 i
1,15 + 2,15 i	0,964 + 2,11 i	0,690 + 1,98 i	0,448 + 1,77 i	0,257 + 1,49 i
1,26 + 2,38 i	1,05 + 2,33 i	0,754 + 2,18 i	0,491 + 1,95 i	0,282 + 1,65 i
1,53 + 2,94 i	1,28 + 2,88 i	0,918 + 2,69 i	0,593 + 2,40 i	0,349 + 2,05 i
1,79 + 3,49 i	1,50 + 3,43 i	1,08 + 3,20 i	0,706 + 2,87 i	0,409 + 2,43 i
2,87 + 5,71 i	2,41 + 5,62 i	1,74 + 5,26 i	1,14 + 4,72 i	0,663 + 4,00 i
5,57 + 11,39 i	4,68 + 11,11 i	3,38 + 10,39 i	2,22 + 9,32 i	1,30 + 7,93 i
8,28 + 17,04 i	6,95 + 16,60 i	5,03 + 15,52 i	3,31 + 13,91 i	1,94 + 11,86 i
10,99 + 22,65 i	9,23 + 22,10 i	6,67 + 20,65 i	4,40 + 18,51 i	2,57 + 15,78 i
16,40 + 33,91 i	13,78 + 33,09 i	9,92 + 30,92 i	6,56 + 27,72 i	3,85 + 23,63 i

„Scheidelinie". Was den Fall $\mu = 0$; $\mu' = -i\varrho'$ betrifft, so sind hier die Tabelle 2 und das Diagramm Fig. 3 ohne jede Änderung gültig.

§ 9. Beziehung zum Experiment. Es entsteht nun folgende Schwierigkeit: Im Experiment werden nicht die Größen $\frac{w'}{w_0}$ und $\frac{\nu p'}{w_0}$, sondern nur w' und $\nu p'$ bestimmt, wobei w_0 ja unbekannt ist.

In der Tat: wir betrachten einen Thomsonschen Kreis mit der Selbstinduktion L, der Kapazität C und dem Widerstand R (für Wechselstrom der Kreisfrequenz ν). Der Kürze halber nehmen wir an, daß die Spule L die ganze Selbstinduktion des Kreises darstellt und daß ein Eisenkern, der in die Spule gesteckt ist, ihren Luftraum gänzlich ausfüllt. Wir haben für den Strom J und die äußere elektromotorische Kraft E:

$$E = JR + n \cdot \frac{d\Phi}{dt} + V, \tag{35}$$

wo Φ den magnetischen Fluß durch jede Windung (Gesamtzahl n), V die Potentialdifferenz am Kondensator C bedeuten. Für Φ haben wir nach Zenneck (B = magnetische Induktion, S = Querschnitt des Kernes):

$$\Phi = S.B = \frac{H.h}{w' + i\nu p'}. \tag{36}$$

H, die magnetische Feldstärke, bestimmt sich aus

$$n \,.\, S \,.\, H = L \,.\, J.$$

Auf diese Weise ergibt (35):

$$\left.\begin{aligned} E &= JR + \frac{L \,.\, h}{S \,.\, (w' + i\nu p')} \cdot \frac{dJ}{dt} + V \\ \text{oder} \qquad E &= JR + [\mu] \cdot L \cdot \frac{dJ}{dt} + V, \end{aligned}\right\} \tag{35'}$$

wenn wir aus (36) die „scheinbare Permeabilität" $[\mu]$ durch die Gleichungen:

$$[\mu] = \frac{B}{H} = \frac{h}{S} \cdot \frac{1}{w' + i\nu p'} = [\mu_1] - i\,[\mu_2], \tag{37}$$

$$[\mu_1] = \mu \cdot \frac{\dfrac{w'}{w_0}}{\left(\dfrac{w'}{w_0}\right)^2 + \left(\dfrac{\nu p'}{w_0}\right)^2}, \tag{37'}$$

$$[\mu_2] = \mu \cdot \frac{\dfrac{\nu p'}{w_0}}{\left(\dfrac{w'}{w_0}\right)^2 + \left(\dfrac{\nu p'}{w_0}\right)^2} \tag{37''}$$

definieren.

Die „scheinbare", d. h. durch Wirbelströme entstellte Permeabilität $[\mu]$ ist ebenso wie die oben benutzte Arkadiewsche Permeabilität μ' eine komplexe Größe, und ebenso wie dort drückt selbstverständlich diese Komplexität die Anwesenheit der Energievergeudung aus [1]). Nur tritt hier die Energievergeudung auch in Abwesenheit der „inneren" Energieabsorption („magnetische Leitfähigkeit", die durch Eigenschaften des Stoffes selbst bedingt ist) auf und wird durch Wirbelströme hervorgerufen, d. h. sie bleibt bestehen, wenn auch die „wahre" Permeabilität μ rein reell ist.

Setzen wir in (35') $E = E_0 \,.\, e^{i\nu t}$, so wird:

$$J_0 = \frac{E_0}{R + \left\{i\nu L[\mu] + \dfrac{1}{i\nu C}\right\}} = \frac{E_0}{R + \nu L[\mu_2] + i\left\{\nu L[\mu_1] + \dfrac{1}{\nu C}\right\}},$$

[1]) Diese Darstellungsweise, die von mir im Herbst 1922 in der Moskauer Universität im Magnetischen Kolloquium, geleitet von Prof. W. Arkadiew, entwickelt wurde, ist wohl derjenigen von L. Truxa, l. c., sehr ähnlich.

also: die Komponente $[\mu_1]$ der scheinbaren Permeabilität vermehrt die Selbstinduktion, dagegen vermehrt $[\mu_2]$ den Widerstand. In der Resonanz (wo bei festgehaltenem ν C verändert wird) haben wir:

$$J_{0\,\mathrm{res}} = \frac{E_0}{R + \nu L [\mu_2]} \quad \text{und} \quad \nu L [\mu_1] = \frac{1}{\nu C_{\mathrm{res}}},$$

woraus $[\mu_1]$ und $[\mu_2]$ bestimmt werden können.

Die Gleichungen (37') ergeben nun:

$$\frac{w'}{w_0} = \mu \cdot \frac{[\mu_1]}{[\mu_1]^2 + [\mu_2]^2} \tag{38}$$

und

$$\frac{\nu p'}{w_0} = \mu \cdot \frac{[\mu_2]}{[\mu_1]^2 + [\mu_2]^2}, \tag{39}$$

oder, da $w_0 = \dfrac{h}{\mu \cdot S}$ ist,

$$w' = \frac{h}{S} \cdot \frac{[\mu_1]}{[\mu_1]^2 + [\mu_2]^2}, \quad \nu p' = \frac{h}{S} \cdot \frac{[\mu_2]}{[\mu_1]^2 + [\mu_2]^2}.$$

Mehr kann das Experiment nicht liefern. Daher gestaltet sich die Ermittlung von k und b etwas umständlich.

§ 10. Anwendung der Kurven des „magnetischen" Effekts. Für sehr große k bleiben die Beziehungen zwar sehr einfach. Die Gleichungen (33) ergeben zusammen mit (38) und (39):

$$\left.\begin{aligned} \frac{[\mu_1]}{[\mu_1]^2 + [\mu_2]^2} &= \frac{k}{\mu} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1 + b^2} - b}{1 + b^2}}, \\ \frac{[\mu_2]}{[\mu_1]^2 + [\mu_2]^2} &= \frac{k}{\mu} \cdot \sqrt{\frac{\sqrt{1 + b^2} + b}{1 + b^2}}, \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

woraus, ebenso wie in § 4, leicht folgt:

und

$$\left.\begin{aligned} b &= \frac{1}{2}\left\{\frac{[\mu_2]}{[\mu_1]} - \frac{[\mu_1]}{[\mu_2]}\right\} \\ \mu &= \frac{\pi \nu \sigma d^2}{2} \cdot [\mu_1] \cdot [\mu_2]. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Doch sobald wir zu mäßigen Werten von k übergehen, bleibt nur der Weg der sukzessiven Annäherung.

Am einfachsten verfahren wir wohl so:

Aus den Gleichungen (40) entnehmen wir einen grob angenäherten Wert von μ; wir bezeichnen ihn mit μ_1. In den Gleichungen (38) und (39) sind die Brüche mit eingeklammerten μ experimentell bestimmbar, also

für jeden bestimmten Fall als bekannt anzusehen. Daher setzen wir μ_1 in (38) und (39) ein und erhalten so die erste Annäherung von $\frac{w'}{w_0}$; wir nennen sie $\left(\frac{w'}{w_0}\right)$ und ebenso die erste Annäherung $\left(\frac{\nu p'}{w_0}\right)$. Mit diesen Werten entnehmen wir dem Diagramm Fig. 1 bzw. 2 den k-Wert k_1, also [vgl. (5)] einen μ-Wert $\overline{\mu_1}$, welcher im allgemeinen von μ_1 noch sehr verschieden ist.

Ist nun $\overline{\mu_1} > \mu_1$, so nehmen wir als eine zweite Annäherung $\mu_2 < \mu_1$ und verfahren wie oben, anderenfalls ($\overline{\mu_1} < \mu_1$) nehmen wir $\mu_2 > \mu_1$. So fahren wir fort, bis $\overline{\mu_i}$ genügend mit μ_i stimmt.

Nach einiger Übung genügen drei bis vier solcher Operationen.

Beispiel:

Experimentell: $[\mu_1] = 54{,}5$; $[\mu_2] = 58{,}1$.

Versuchsbedingungen: $d = 0{,}0043$ cm; $\nu = 2{,}68 \cdot 10^6\,\mathrm{sec}^{-1}$;
$\sigma = 6{,}59 \cdot 10^{-5}$ CGS.

Daher:

$$k_i = \frac{d}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi \mu \nu \sigma}{2}} = 0{,}085 \sqrt{\mu_i}.$$

Erste Annäherung: $\mu_1 = 120$;

(38) wird zu $\frac{w'}{w_0} = 0{,}86\,\mu_i$

und (39) zu $\frac{\nu p'}{w_0} = 0{,}92\,\mu_i$,

daher $\left(\frac{w'}{w_0}\right) = 1{,}033$ und $\left(\frac{\nu p'}{w_0}\right) = 1{,}11$

und aus dem Diagramm

$$k = 0{,}95, \quad \text{also} \quad \overline{\mu_1} = 124, \quad \text{d. h.} \quad \overline{\mu_1} > \mu_1.$$

Indem wir nach oben Gesagtem fortfahren, erhalten wir die Tabelle:

μ_i	$\frac{w'}{w_0}$	$\frac{\nu p'}{w_0}$	k	$\overline{\mu_i}$
120	1,033	1,11	0,95	124
114	0,98	1,05	0,90	112
116	1,00	1,07	0,925	118
115	0,99	1,06	0,907	114

Eine einfache graphische Interpolation zeigt, daß der richtige Wert für μ etwa bei 115,5 liegt.

Der b-Wert ergibt sich nun direkt aus dem Diagramm für den Punkt $\left(\frac{w'}{w_0}\right) = 0{,}995$ und $\left(\frac{\nu p'}{w_0}\right) = 1{,}065$ zu 0,43.

Die Benutzung des Diagramms für den Fall (III) erfolgt ohne Schwierigkeit.

In diesem Falle ist $[\mu_1] = 0$ [vgl. (37′) und (28′)], so daß

$$[\mu_2] = \frac{\mu}{\frac{\nu p'}{w_0}},$$

also

$$\frac{\nu p'}{w_0} = \frac{\mu}{[\mu_2]} \tag{42}$$

ist. Mittels des experimentell gegebenen Wertes $[\mu_2]$ berechnen wir also $\frac{\nu p'}{w_0}$ für verschiedene Werte von μ (μ_i), wobei jedesmal mit Hilfe der Kurve der darauf bezügliche Wert $\overline{\mu_i}$ (Bezeichnungen vgl. oben) gefunden wird, bis μ_i genügend mit $\overline{\mu_i}$ stimmt.

Zusammenfassung.

Es werden Formeln und Tabellen für die Hautwirkung in Zylindern mit komplexer Permeabilität, d. h. für Fälle, wo die Eigenschaften des Stoffes selbst eine Phasenverschiebung zwischen dem magnetischen Feldvektor und der magnetischen Induktion verursachen, zusammengestellt, eventuell neu entwickelt. Dabei werden zwei Fälle unterschieden, nämlich 1. wo der Körperachse der elektrische Vektor und 2. wo derselben der magnetische Vektor parallel ist. Der letzte Fall ist hier unseres Wissens zum erstenmal im Falle der komplexen Permeabilität der Untersuchung unterzogen worden.

Die Formeln werden durch Kurven erläutert, die die Rechnungen für jeden Fall der Entwicklung der Hautwirkung und für jeden Wert der genannten Phasenverschiebung ermöglichen. Die Darstellung ist als die Erweiterung der bekannten Zenneckschen Formeln zu betrachten.

Moskau, Elektrot. Prüfungsinstitut, Magnetometr. Abt., Febr. 1925.

Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. VI.

(Erscheinungen in kolloidalen und homogenen Lösungsmitteln.)

Von **W. L. Lewschin** in Moskau.

(Eingegangen am 6. August 1925.)

Es wurde die Polarisation der Fluoreszenz von Farbstoffen einerseits in zähen homogenen Mitteln (Ricinusöl, Glycerin), andererseits in kolloidalen Lösungen (Gelatine, Celluloid, Gummiarabikum) bei verschiedenem Kolloidgehalt untersucht. Die erhaltenen Resultate erlauben den Schluß zu ziehen, daß die gesamte Polarisation der Fluoreszenz eines Farbstoffes in der kolloidalen Lösung sich additiv aus der Polarisation der Fluoreszenz dieses Farbstoffes in den einzelnen Phasen zusammensetzt.

§ 1. Einleitung. Es wurde vom Verfasser[1]) theoretisch gezeigt, daß sich in homogenen flüssigen Mitteln der Polarisationsgrad durch die Zähigkeit des Mittels und durch die Dauer des angeregten Zustandes der Farbstoffmoleküle bestimmen läßt.

In heterogenen Lösungsmitteln, zu denen die kolloidalen Lösungsmittel gehören, verteilt sich der Farbstoff zwischen einzelne Phasen. Für die Farbstoffmoleküle, die sich in einer bestimmten Phase befinden, wird die Polarisation der Fluoreszenz offenbar durch die Eigenschaften dieser Phase, nicht aber durch die gesamten Eigenschaften des ganzen heterogenen Systems bestimmt. Deswegen muß die experimentell zu messende Polarisation der Relation

$$P = \frac{p_1 \varrho_1 \alpha_1 C_1 + \cdots + p_n \varrho_n \alpha_n C_n}{\varrho_1 \alpha_1 C_1 + \cdots + \varrho_n \alpha_n C_n} \qquad (1)$$

genügen. Die Buchstaben C bedeuten hier die Konzentrationen der verschiedenen Phasen (des Dispersionsmittels und der $n-1$ dispersen Phasen) in der Lösungseinheit, ϱ die Konzentrationen des Farbstoffes in den $n-1$ dispersen Phasen und im Dispersionsmittel (ϱ die Verteilung des Farbstoffes zwischen diesen n Phasen), α die Koeffizienten der Fluoreszenzausbeute und p die Polarisationsgrade der Fluoreszenz in verschiedenen Phasen. Es wird dabei angenommen, daß die Absorptionskonstanten des Farbstoffes in verschiedenen Phasen dieselben sind.

Es folgt daraus, daß die absoluten Werte der Polarisation sowie auch der Verlauf der Kurven, die den Polarisationsgrad als Funktion einer

---

[1]) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **32**, 307, 1925.

Eigenschaft des Lösungsmittels (z. B. der Zähigkeit) darstellen, in homogenen und heterogenen Mitteln verschiedene sind. Die absoluten Werte der Polarisation und ihre Änderung als Funktion einer Eigenschaft des Lösungsmittels erlauben umgekehrt auf die Homogenität oder Heterogenität des Lösungsmittels zu schließen; in einigen Fällen kann man daraus auch einige Kenntnisse über die Verteilung des Farbstoffes zwischen einzelnen Phasen erhalten.

§ 2. Polarisierte Fluoreszenz in Glycerin- und Öllösungen. Es wurde von S. J. Wawilow und dem Verfasser gefunden[1]), daß die Fluoreszenz der Farbstoffe in kolloidalen Lösungsmitteln schwach polarisiert oder vollkommen nicht polarisiert ist, obwohl die gesamte Zähigkeit solcher Lösungsmittel sehr groß ist und die Zähigkeit der Glycerinlösungen übertrifft, in welchen die Polarisation bereits ihren maximalen Wert erreicht (etwa 37 Proz.).

Schon dort wurde die Annahme ausgesprochen, daß sich in den untersuchten kolloidalen Lösungen der überwiegende Teil des gelösten Farbstoffes in der flüssigen Phase mit kleiner Zähigkeit befindet.

Die gesamte Zähigkeit des kolloidalen Lösungsmittels, die auf den Polarisationsgrad fast keine Wirkung ausübt, wurde von uns in Beziehung zur Polarisationserscheinung eine „scheinbare" genannt. Unsere Beobachtungen für die Kollodiumlösungen wurden von A. Carrelli und P. Pringsheim[2]) bestätigt.

Um die Erscheinung in kolloidalen und homogenen Mitteln zu vergleichen, wurden in der vorliegenden Arbeit die Messungen der Polarisation in den Glycerin- und Ricinusöl-Lösungen bei bestimmten Konzentrationen des Farbstoffes und bei parallelgehenden Messungen der Zähigkeit ausgeführt.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie in den früheren Arbeiten. In der Mehrzahl der Versuche wurde als Lichtquelle eine Ediswans-Pointolite-Lampe (150 Kerzen, 120 Volt Wechselstrom), teilweise auch der Quecksilberbogen benutzt. Das erregende Licht wurde durch ein Nicol polarisiert. Die Beobachtungen wurden senkrecht zur Richtung des erregenden Lichtes ausgeführt. Das zerstreute Licht wurde durch die gekreuzten Lichtfilter sorgfältig eliminiert.

In der Tabelle 1 sind die maximalen gemessenen Polarisationsgrade zusammengestellt.

---

[1]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923.
[2]) A. Carrelli und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **18**, 320, 1923.

Tabelle 1.

Nr.	Farbstoff	Konzentration des Farbstoffes in g/g	Lösungsmittel	Zähigkeit des Lösungsmittels	Polarisation in Proz.
1	Rhodamin B [1]), Bayer	$3 \cdot 10^{-6}$	96 Proz. Glycerin + 4 Proz. Wasser	5,5	40
2	Rhodamin B [2]), Bayer	$\sim 10^{-5}$	Ricinusöl	9,5	39
3	Rodulin orange N, Bayer	$3 \cdot 10^{-6}$	96 Proz. Glycerin + 4 Proz. Wasser	5,5	37
4	Rodulin orange N [2]), Bayer	$\sim 10^{-6}$	Ricinusöl	9,5	36
5	Fluorescein, Ferrein	$4 \cdot 10^{-6}$	96 Proz. Glycerin + 4 Proz. H_2O + NaOH	5,2	35
6	Aesculinum, Kahlbaum	$3 \cdot 10^{-6}$	96 Proz. Glycerin + 4 Proz. H_2O	5,5	36

Aus den Ergebnissen der Tabelle 1 folgt, daß die maximale Polarisation nahezu gleich ist nicht nur bei den ganz verschiedenen Farbstoffen die in demselben Lösungsmittel gelöst sind, wie es schon früher für die Glycerinlösungen gefunden wurde [3]), sondern auch für die Farbstoffe, die in verschiedenen sehr zähen Lösungsmitteln gelöst sind. Für denselben Farbstoff in Glycerin und in Ricinusöl liegt der Unterschied des Polarisationsgrades innerhalb der Versuchsfehler [4]).

---

[1]) Das Rhodamin B und das in den früheren Arbeiten untersuchte Rhodamin B extra haben dieselben Absorptionsbanden, aber die absoluten Werte der Absorptionskoeffizienten sind sehr verschieden; bei derselben Konzentration absorbiert Rhodamin B extra viel stärker als Rhodamin B; das zeigt, daß im letzteren eine beträchtliche Menge der ungefärbten Beimischungen vorhanden ist.

[2]) Die Farbstoffe lösen sich im Ricinusöl sehr schlecht; deswegen konnten die Konzentrationen des Farbstoffes nur angenähert durch die Absorption bestimmt werden. Die spezielleren Versuche zeigen aber, daß eine weitere Verdünnung die Polarisation nicht vermehrt. Deswegen können wir annehmen, daß die depolarisierende Wirkung der großen Konzentrationen ausgeschlossen wurde.

[3]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

[4]) Von E. Gaviola und P. Pringsheim (ZS. f. Phys. **2**, 4, 24, 1924) wurden für Uranin im vollkommen wasserfreien Glycerin 45 Proz. der Polarisation gefunden. Diese Ergebnisse stehen mit denen der Tab. 1 und denen von S. J. Wawilow und dem Verfasser (l. c.) für das Fluorescein nicht in direktem Widerspruch, denn in allen Fällen hatten wir das käufliche Glycerin, das gewöhnlich 3 bis 4 Proz. des Wassers enthält, benutzt. Man kann auch theoretisch 45 Proz. der Polarisation erwarten. Trotzdem besteht eine indirekte Unstimmigkeit zwischen den Ergebnissen der genannten Forscher und den unserigen, die wir vorläufig nicht erklären können. Wenn man die Polarisation der wässerigen Glycerinlösungen von Fluorescein als Funktion des Wassergehaltes aufträgt (Tabelle 2), so erhält man eine Kurve, die gegen einen maximalen Wert strebt, der kleiner als 40 Proz. ist. Weiter sieht man aus der Tabelle 1, daß Rhodamin B und Rodulin N für eine

Tabelle 2. Fluoreszenzpolarisation in wässerigen Glycerinlösungen von Fluorescein ($4 . 10^{-6}$ g/g) + NaOH.

Nr.	Prozent des Wassers in 100 Teilen der Lösung	Zähigkeit	Polarisation
1	4	5,0	35
2	10	1,9	35
3	20	0,6	25
4	40	0,11	11
5	60	0,04	4
6	100	0,01	0

§ 3. Die Messungen der Polarisation in den kolloidalen Lösungsmitteln. In den Tab. 3, 4 und 5 sind die Resultate der Messung der Polarisation in kolloidalen Lösungsmitteln angeführt. Um das zerstreute Licht zu eliminieren wurde es bei diesen Messungen nötig, sehr starke Lichtfilter zu benutzen, die die Beobachtungen sehr erschwerten. Alle angeführten Resultate sind Mittelwerte aus etwa 30 Messungen. Weiter muß man bemerken, daß es Faktoren gibt, die eine depolarisierende Wirkung ausüben können. In kolloidalen Mitteln wechselt erstens ein Teil des erregenden Lichtes durch die Zerstreuung seine Richtung, zweitens wird die Fluoreszenz selbst teilweise zerstreut. Beide Faktoren vermindern die Polarisation. So gibt die Rechnung für die 20proz. Lösung des Celluloids, daß die Polarisation sich durch diese Umstände beinahe auf 2 Proz. vermindern muß.

Tabelle 3. Polarisation in Gelatinelösungen.

Nr.	Farbstoff	Lösungsmittel		Zähigkeit		Polarisation in Proz.	
		Wasser Proz.	Gelatine Proz.	Gewöhnliche Gelatine	β-Gelatine	Gewöhnliche Gelatine	β-Gelatine
1	Rhodamin B 10^{-5} g/g	80	20	Sehr dichtes Gelee	0,22	16,6	16,8
2		91	9	Dichtes Gelee	0,03	12,5	13,5
3		95	5	Gelee	0,02	9,4	12,4
4		98	2	Sehr verdünntes Gelee	0,012	7,7	7,1
5		100	0	0,01	0,01	5,5	5,5
6	Fluorescein 10^{-5} g/g + NaOH	80	20	Dichtes Gelee	0,20	7,4	7,5
7		91	9	Gelee	—	3	—
8		95	5	Gelee	—	1,4	—
9		100	0	0,01	0,01	0	0

Glycerinlösung, die 4 Proz. Wasser enthielt, und für Ricinusöl, das fast doppelt so zäh ist, dieselbe Polarisation aufweisen, was dafür spricht, daß schon in einer olchen Glycerinlösung der Polarisationsgrad seinen maximalen Wert erreicht.

Tabelle 4.
Polarisation in den Kallodiumlösungen (Scherings Celloidin).

Nr.	Farbstoff	Lösungsmittel	Zähigkeit	Polarisation in Proz.
1	Magdala rot $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ g/g	54 Proz. Alkohol + 30 Proz. Äther + 16 Proz. Celloidin[1])	11,5	6
2		57 „ „ + 32 „ „ + 11 „ „	3	3
3		60 „ „ + 34 „ „ + 6 „ „	0,4	1,4
4		62,5 „ „ + 35 „ „ + 2,5 „ „	0,06	0
5		64 „ „ + 36 „ „ + 0 „ „	0,006	0
6	Rhodamin B 10^{-5} g/g	49 „ „ + 36 „ „ + 15 „ „	9	9
7		55 „ „ + 35 „ „ + 10 „ „	2	7
8		61 „ „ + 34 „ „ + 5 „ „	0,3	6
9		64 „ „ + 34 „ „ + 2 „ „	0,04	5
10		66 „ „ + 34 „ „ + 0 „ „	0,006	4

Tabelle 5. Polarisation in den Gummiarabikum-Lösungen.

Nr.	Farbstoff	Lösungsmittel	Zähigkeit	Polarisation in Proz.
1	Rhodamin B 10^{-5} g/g	67 Proz. Wasser + 33 Proz. Gummiarabikum	2,3	17
2		80 „ „ + 20 „ „	0,23	13
3		92 „ „ + 8 „ „	0,05	12
4		96 „ „ + 4 „ „	0,03	7,2
5		100 „ „ + 0 „ „	0,01	5,5
6	Fluorescein 10^{-5} g/g + NaOH	65 „ „ + 35 „ „	3	12
7		76 „ „ + 24 „ „	0,4	7
8		83 „ „ + 17 „ „	0,17	2,3
9		87 „ „ + 13 „ „	0,10	1,4
10		100 „ „ + 0 „ „	0,01	0

Diskussion der Resultate. Die Vergleichung der Tabellen 3, 4 und 5 mit den Tabellen 1 und 2 zeigt, daß die Erscheinung der Polarisation in homogenen und kolloidalen Lösungen verschieden verläuft.

1. Bei gleicher Zähigkeit geben die wässerigen Glycerinlösungen des Fluoresceins beteutend größere Polarication als die Lösungen des Fluoresceins im Gummiarabicum naturalis und in der Gelatine.

2. Bei der Zähigkeit von 3 bis 4 CGS-Einheiten erreicht die Polarisation in homogenen Mitteln schon ihren maximalen Wert, der bei allen Farbstoffen und in verschiedenen Lössungsmitteln beinahe derselbe ist. In kolloidalen Lösungsmitteln bei bedeutend größeren Zähigkeiten (bis 11 CGS-Einheiten) wird diese Grenze nicht erreicht. In verschiedenen kolloidalen Lösungsmitteln mit maximal erreichter Zähigkeit wurde die Polarisation für verschiedene Farbstoffe verschieden, und ihr absoluter

[1]) Hier ist der Prozentgehalt des reinen alkoholfreien Celloidins angegeben.

Wert ist viel niedriger als die maximale Polarisation in den homogenen Lösungsmitteln.

3. Die Abwesenheit einer direkten Verbindung zwischen der Zähigkeit und der Polarisation in kolloidalen Mitteln geht besonders klar aus der Tabelle 2 hervor. Die gleiche Polarisation besitzen die flüssigen, wenig zähen Lösungen der β-Gelatine und die sehr dichten Gebilde der gewöhnlichen Gelatine.

Weiter zeigt eine Vergleichung der Polarisation (Tab. 3, 4 und 5) der Fluoreszenz des Rhodamins B in Kollodium, Gummiarabikum und β-Gelatine, daß der zähesten Kollodiumlösung die kleinste Polarisation entspricht.

Lösungsmittel	Zähigkeit	Polarisation
Kollodium	9	9 Proz.
Gummiarabikum	2,3	17 „
β-Gelatine	0,22	16,8 „

Diese Ergebnisse können sehr leicht gedeutet werden. Aus der Tabelle 3 sieht man, daß dem gleichen Prozentgehalt der beiden Gelatinen die gleiche Polarisation entspricht. Deswegen ist es klar, daß der Kolloidgehalt, nicht aber die Zähigkeit die Polarisation bestimmt. Es ist natürlich anzunehmen, daß der Farbstoff sich zwischen zwei Phasen verteilt, indem jeder Phase ihr eigener Polarisationsgrad entspricht. Die kleine Polarisation in außerordentlich zähen Kallodiumlösungen kann man ebenso leicht von diesem Standpunkt aus erklären, denn der Kolloidgehalt in diesen zähen Kollodiumlösungen ist kleiner als in Lösungen der Gelatine und des Gummiarabikums, und außerdem die Konzentration ϱ_1 des Farbstoffes [Formel (1)] im Celluloid ist klein im Vergleich mit der Konzentration ϱ_2 dieses Farbstoffes im Alkohol-Äthergemische.

Durch die Verschiedenheit der Verteilungskoeffizienten können wir auch leicht erklären, warum das Fluorescein in entsprechenden kolloidalen Lösungen eine kleinere Polarisation als Rhodamin B hat.

4. In einigen Fällen (Tab. 3 und 5) zeigt die Polarisation bei Vermehrung des Kolloidgehaltes schon ein Streben zu einer bestimmten Grenze. Diese maximale Polarisation liegt ungefähr bei 20 Proz. Derselbe Wert wurde auch von A. Carrelli und P. Pringsheim[1]) im Falle fester Gelatineschichten für verschiedene Farbstoffe gefunden. Daraus scheint zu folgen, daß die maximale Polarisation in festen kolloidalen

[1]) A. Carrelli und P. Pringsheim, l. c.

Mitteln bei Zimmertemperatur bedeutend niedriger ist als in zähen flüssigen Mitteln. E. Gaviola und P. Pringsheim[1]) erklären diese kleine Polarisation durch die große Konzentration des Farbstoffes in festen Schichten. Obwohl ein Einfluß der Konzentration in der festen Phase möglich ist[2]), kann man ihn doch nur bei sehr großen Konzentrationen erwarten. Deswegen glauben wir, daß die 21 Proz., die A. Carrelli und P. Pringsheim für die verschiedenen Farbstoffe in festen Gelatineschichten gefunden haben, die durch den Einfluß der Konzentration nicht verminderten maximalen Polarisationsgrade dieser Farbstoffe in festen kolloidalen Mitteln sind.

5. Bei der Kenntnis der Koeffizienten der Fluoreszenzausbeute in den verschiedenen Phasen kann man nach der Formel (1) die Verteilung des Farbstoffes zwischen den einzelnen Phasen berechnen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Moskauer Institut für Physik und Biophysik ausgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. P. P. Lasareff, spreche ich für die liebenswürdige Überlassung aller nötigen Mittel meinen besten Dank aus. Herrn Prof. N. P. Peskoff danke ich innig für Überlassung einiger kolloidaler Stoffe, Herrn Prof. S. J. Wawilow danke ich herzlich für das Interesse an meiner Arbeit.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.

[1]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **24**, 24, 1924.

[2]) Der Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration in festen Schichten sowie auch der Auslöschung der Fluoreszenz unter diesen Bedingungen wird eine besondere Arbeit gewidmet werden.

Ein mechanisch-graphisches Verfahren zum Eliminieren gemeinsamer Variablen aus 2 oder 3 Funktionen.

Von **R. Luther** in Dresden.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1925.)

Es wird ein mechanisch-graphisches Verfahren angegeben, um aus den Kurven $v = f(x)$, $x = \varphi(y)$, $y = \psi(z)$ durch Eliminieren der Variablen x und y die Kurve $\xi(v, z) = 0$ zu erhalten. Das Verfahren besteht in der gegenseitigen Parallelverschiebung von Kurven, die zum Teil auf durchsichtige Folien (Pauspapier) aufgetragen sind.

1. Bei der Vorrechnung bzw. Umrechnung von Versuchen stößt man häufig auf folgende Aufgabe: Gegeben als Kurven in rechtwinkligen Koordinaten die Funktionen $v = f(x)$, $x = \varphi(y)$, $y = \psi(z)$, gesucht $\xi(v, z) = 0$.

Geometrisch bedeutet die Aufgabe aus drei Parallelprojektionen f, φ, ψ, einer räumlichen 4-dimensionalen Kurve die vierte Parallelprojektion ξ auf die v, z-Ebene zu finden. Eine angenäherte Vorstellung von der Gestalt der v, z-Kurve kann man sich auf Grund der Beziehung machen:

$$\frac{dz}{dv} \cdot \frac{dv}{dx} \cdot \frac{dx}{dy} \cdot \frac{dy}{dz} = +1.$$

Algebraisch bedeutet die Aufgabe, die gemeinsamen Variablen x und y zu eliminieren, also die Funktion $v = f\{\varphi[\psi(z)]\}$ zu finden. Dementsprechend besteht der direkteste, aber umständlichste Weg darin, daß man aus der Kurve f für ein bestimmtes v_1 das entsprechende x_1 aufsucht, dann aus der φ-Kurve zu diesem x_1 den Wert von y_1 und endlich aus der ψ-Kurve den zu y_1 gehörigen Wert von z_1 ermittelt. Man erhält so ein Wertepaar $v_1 z_1$ der gesuchten Kurve und kann durch Wiederholung dieser Operationen eine hinreichende Anzahl von Punkten erhalten.

2. Um dieses Elimieren der voneinander abhängigen Zwischenwerte bequemer auf graphischem Wege vornehmen zu können, kann man sich der bekannten Anordnung Fig. 1 bedienen.

Der Zweck der vorliegenden Notiz ist der, auf ein mechanisch-graphisches Verfahren hinzuweisen, durch das dieses viermalige Parallelenziehen durch einfachere Operationen ersetzt wird.

3. Das Wesentliche dieses Verfahrens besteht darin, daß ein Paar benachbarter Koordinatensysteme, z. B. die Systeme f und ξ auf eine transparente Folie, z. B. Pauspapier, gezeichnet wird und dann parallel

mit sich in der Richtung der gemeinsamen Koordinatenachse (in diesem Falle der $-v$-Achse) über das andere „feste" Systempaar φ, ψ verschoben wird. Die parallelen (senkrechten) Linien $x_1 y_1 - x_1 v_1$ und $y_1 z_1 - v_1 z_1$ schrumpfen zu Punkten zusammen, die beiden (wagerechten) Parallelen $x_1 y_1 - y_1 z_1$ und $x_1 v_1 - v_1 z_1$ bilden eine einzige Gerade, die senkrecht zur Bewegungsrichtung steht. Der Schnittpunkt dieser (wagerechten) Geraden mit der Kurve ψ wird auf dem Pauspapier markiert. Durch

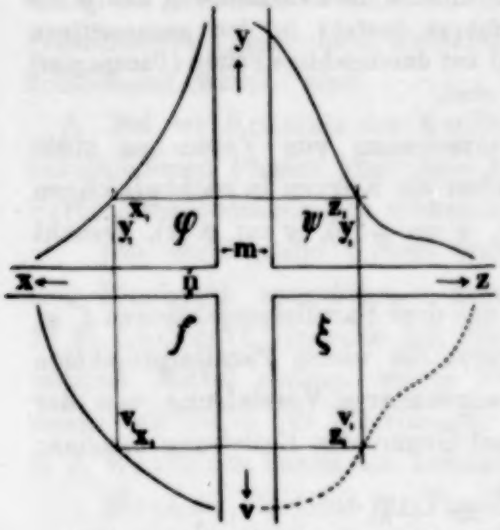


Fig. 1. (Zu Abschn. 2 u. 3.)

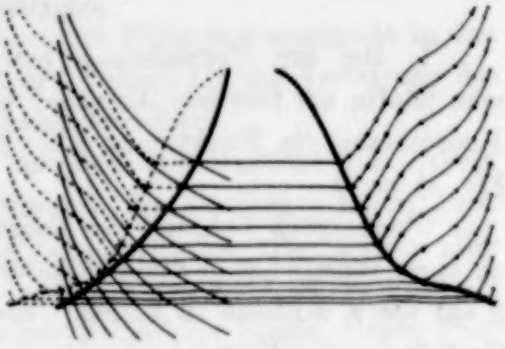


Fig. 2. (Zu Abschn. 3 u. 8.)

Wiederholen dieses Verschiebens und Markierens erhält man auf dem Pauspapier eine beliebige Anzahl Punkte der gesuchten v, z-Kurve.

In Fig. 2 (ausgezogene Linien) ist eine derartige Entstehung der v, z-Kurve schematisch angedeutet.

Es ist durchaus möglich, daß dieses Verfahren bereits veröffentlicht ist; in der von mir durchgesehenen Literatur habe ich indes keinen Hinweis finden können.

4. Je nach dem besonderen Zwecke kann dieses Verfahren in sehr verschiedener Weise angewandt werden.

Wenn es sich nur um wenige Aufgaben handelt, überträgt man am einfachsten das „feste" Kurvenpaar auf gutes kartonstarkes Millimeterpapier[1]), das „bewegliche" auf gut durchsichtiges, nicht zu weiches Pauspapier[2]). Man verschiebt dann das Pauspapier schrittweise in der erforderlichen Richtung, orientiert es nach dem Millimeterpapier und

[1]) Nur die 5- und 10-Millimeterstriche sollen hervorgehoben sein. Geeignet ist z. B. $300^1/_2$ K (Kanzleiformat) braun von Schleicher und Schüll.

[2]) Z. B. Nr. 3217 von Schleicher und Schüll.

überträgt den Schnittpunkt der Kurven f und φ in horizontaler Richtung auf die Kurve ψ, wobei die Millimeterteilung als Anhalt dient, und Bruchteile von Millimetern geschätzt werden.

5. Wenn mehr derartige Aufgaben zu lösen sind, wird man sich die Parallelverschiebung des Pauspapiers durch eine mechanische Vorrichtung erleichtern, die die jedesmalige Orientierung des beweglichen Kurvenpaares überflüssig macht. Abgesehen von leicht zu improvisierenden derartigen Vorrichtungen, hat sich von verschiedenen in dieser Richtung ausprobierten die im folgenden beschriebene, einfach herzustellende als brauchbar und bei sorgfältiger Herstellung, Prüfung und Handhabung als für die meisten Zwecke hinreichend genau erwiesen.

An die Unterseite der Zunge (z) einer Reißschiene (r) wird eine etwa 0,2 mm dicke klare ebene Cellonfolie[1]) (c) befestigt. Die Befestigung geschieht mit millimetergroßen Stückchen von hinreichend hartem, durch Kneten weichwerdenden Klebwachs[2]) und kann durch Drahtstifte, deren Köpfe aus der Folie nicht hervorstehen dürfen, ergänzt werden. Zur besseren Führung der Reißschiene und besseren Haltung der Folie wird am Kopfe (r) der Reißschiene noch eine zweite kleine Zunge (z_1) angebracht, an der die Folie ebenfalls befestigt wird. Auf ein Reißbrett (b) mit guter, gerader (nötigenfalls mit gerader Metalleiste versehener) Führungskante (k) wird ein für allemal ein Bogen auf Geradlinigkeit, Parallelität und Rechtwinkligkeit geprüften Millimeterpapiers (m) (vgl. Anm. 1, Abschn. 4) zur Führungskante (k) orientiert und (mit Klebwachs) befestigt. Die Orientierung des Millimeterpapiers sowie die Prüfung der Geradlinigkeit der Führungskante (k)

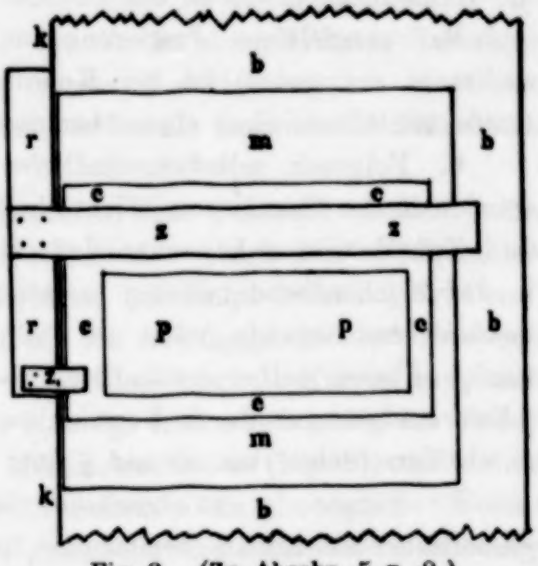


Fig. 3. (Zu Abschn. 5 u. 9.)

[1]) Bezogen von: Zellonwerke Dr. Artur Eichengrün, Chemische Fabrik, Charlottenburg.

[2]) Ein hierfür brauchbares Klebwachs erhält man u. a. durch Zusammenkneten von Knetgummi („Pelikan" von Günther Wagner, Hannover) mit etwa dem gleichen Volumen Picein, Compound, Pech oder dgl. Diese Mischung wird zwischen zwei Glasplatten zu dünnen Nudeln ausgerollt und ist auch für manche sonstige Laboratoriumszwecke sehr brauchbar.

geschieht durch die Beobachtung, daß jeder Punkt der Cellonfolie bei der Parallelverschiebung dauernd auf ein und derselben Linie des Millimeternetzes bleiben muß.

Das feste Kurvenpaar φ und ψ wird auf dünnes Millimeterpapier[1]) übertragen und orientiert auf das Millimeternetz (m) mit Klebwachs oder Knetgummi befestigt. Ebenso wird das auf gutes Pauspapier (p) (vgl. Anm. 2 zu Abs. 4) übertragene „bewegliche" Paar von Koordinatensystemen f und ξ auf der Cellonfolie nach dem „festen" Systempaar orientiert und befestigt. Während dieses Befestigens ist es zweckmäßig, die Zunge der Reißschiene stark zu beschweren. Bei der Verschiebung und punktweisen Übertragung, die am bequemsten etwa in der durch Fig. 3 angedeuteten Lage von Reißbrett, Schiene und Folie erfolgt, leisten ein oder zwei dicke Glasstreifen als Beschwerer für Folie und Pauspapier gute Dienste. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die Zunge der Reißschiene etwas zu beschweren.

Bei sorgfältiger Justierung und Handhabung (spitzer Bleistift, senkrecht aufgesetzt), ist für Koordinatensysteme von etwa 15 . 15 cm Größe, die Genauigkeit eines übertragenen Punktes etwa $\pm$ 0,2 mm.

6. Folgende selbstverständliche Bemerkungen können unter Umständen in der Praxis von Wichtigkeit sein.

Zunächst ist zu bemerken, daß natürlich die ganze Zeichnung (Fig. 1) in der Zeichenebene beliebig orientiert, sowie um eine beliebige in der Zeichenebene liegende Achse um 180° in die Spiegellage gedreht werden kann. Ebenso selbstverständlich, aber praktisch wichtig ist, daß die ξ-Kurve ebensogut durch Verschieben von f und ξ über φ und ψ, wie durch Verschieben von ψ und ξ über φ und f gewonnen werden kann.

7. Ferner ist zu beachten, daß jedes Paar benachbarter eine gemeinsame Koordinate besitzender Systeme für sich um eine zu dieser Koordinate senkrechte in der Zeichenebene liegende Achse um 180° in die Spiegellage gedreht werden kann, ohne daß dadurch die Konstruktionsmethode der v, z-Kurve beeinflußt wird. Wohl aber können unter Umständen bessere Schnittwinkel erzielt werden. Man wird deshalb häufig durch Wenden, erneutes Orientieren und Befestigen des Pausblattes p (Fig. 3) die zuerst gewonnene Punktreihe kontrollieren und eventuell verbessern können.

8. Jedes Paar benachbarter Koordinatensysteme kann in der Richtung der gemeinsamen Koordinate um beliebige Strecken verschoben werden,

---

[1]) Z. B. Nr. 332½K von Schleicher und Schüll.

d. h. die Strecken m und n der Fig. 1 können beliebige positive und negative Werte haben. Man kann auf diese Weise die Längen der Strecken $x_1 y_1 - y_1 z_1$ bzw. $x_1 v_1 - v_1 z_1$ und $x_1 y_1 - x_1 v_1$ bzw. $y_1 z_1 - v_1 z_1$ (Fig. 1) wesentlich abkürzen und so parallaktische Gerätefehler verringern. (Vgl. Fig. 2 links, die punktierten Kurven. Die Systeme ψ und ξ sind durch Spiegelung bzw. Spiegelung und Horizontalverschiebung in die durch punktierte Kurven angedeutete Lage gebracht.) Man muß allerdings den Übelstand in Kauf nehmen, daß die beiden Kurven eines Quadranten auf demselben Blatt gezeichnet sind (und daher erfahrungsmäßig leicht zu Verwechslungen führen). Man kann dies vermeiden, wenn man eins der festen und beide beweglichen Systeme auf sehr durchsichtiges dünnes Pauspapier (z. B. Nr. 3459 Schleicher und Schüll) aufträgt. Die Markierung durch 3 Lagen Pauspapier und eine Cellonfolie ist natürlich schwieriger und etwas weniger genau als im Normalfall.

9. Wenn nur das System φ, das die zu eliminierenden Variablen x und y enthält, ohne Drehung in der $+x$-Richtung um a, in der $+y$-Richtung um b verschoben wird, so erhält man als Schlußresultat $u = f\{\varphi[\psi(z) - a] + b\}$.

Von derartigen Verschiebungen kann man Gebrauch machen, wenn die Nullpunkte der 4 Systeme nicht mit den „logischen" Nullpunkten übereinstimmen, oder wenn die Systeme überhaupt keinen „logischen" Nullpunkt haben, oder wenn man die Abhängigkeit der Funktion $\xi(v, z) = 0$ von a oder b durch eine Schar von v, z-Kurven graphisch darstellen will. In letzterem Falle befestigt man zweckmäßig das „feste" x, y-System nicht direkt auf dem Millimeterblatt m (Fig. 3), sondern auf einer ebenen größeren Cellonfolie, die zwischen die „bewegliche" Folie c (Fig. 3) und das Millimeternetz m geschoben und nach diesem orientiert wird. Durch kräftiges Beschweren der überstehenden Teile wird die Folie in ihrer Lage gehalten. Auch durch zwei Folien und eine Lage Pauspapier läßt sich die Schnittpunktsbestimmung noch ohne störende Parallaxe ausführen.

Selbstverständlich kann man sich die Parallelverschiebung der Folie mit dem x, y-System durch mechanische Mittel erleichtern.

10. Wenn bloß eine Zwischenvariable zu eliminieren ist, wenn also die Aufgabe vorliegt: gegeben $v = f(x)$ und $x = \varphi(y)$, gesucht $v = \xi(y)$, so kann dasselbe Schema Fig. 1 oder 2 benutzt werden, wenn eine Hilfsfunktion ψ von der Gestalt $y = z$, d. h. eine Gerade, die unter 45° durch den Anfangspunkt geht, eingeschaltet wird (vgl. Fig. 4,

ausgezogene Linien). Man erhält in üblicher Weise die Kurve $\xi(v, z) = \xi(v, y) = 0$.

Es ist leicht ersichtlich, daß durch beliebiges gleichzeitiges Dehnen oder Zusammendrücken der Kurven φ und ψ in der Richtung der y-Achse (vgl. die punktierten Linien der Fig. 4) die Konstruktion der v, z-Kurve nicht beeinflußt wird, wohl aber unter Umständen bessere Schnittwinkel erzielt werden können. Von dieser Bemerkung wird man Gebrauch machen können, wenn eine der gegebenen Funktionen in expliziter analytischer Gestalt vorliegt, also ohnehin punktweise konstruiert werden muß. Es sei z. B. $y = \varphi(x)$ gegeben und es soll $v = \log_{10} y = \xi(x)$ oder $v_1 = 10^{y_1} = \xi_1(x)$ konstruiert werden.

11. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß mit Hilfe der Verschiebevorrichtung auch die Aufgabe gelöst werden kann: gegeben $y = f(x)$, $z = \varphi(x)$, $v = \pm y \pm z$ oder $= \pm 2y \pm z$ oder $= \pm y \pm 2z$; gesucht $v = \xi(x)$. Dadurch ist auch die Möglichkeit gegeben, die (z. B. in der Spektroradiometrie) sehr häufige Aufgabe zu lösen: gegeben $y = f(x)$, $z = \varphi(x)$, $v = y^{\pm n} . z^{\pm n}$ ($n = 1$ oder 2); gesucht $v = \xi(x)$. Allerdings sind hierzu drei Operationen erforderlich: in der ersten erhält man die Kurven $\log y = f_1(x)$ und $\log z = \varphi_1(x)$, in der zweiten führt man die Addition der Logarithmen aus und in der dritten findet man endlich den Numerus von $\pm n . \log y \pm n . \log z$ als Funktion von x.

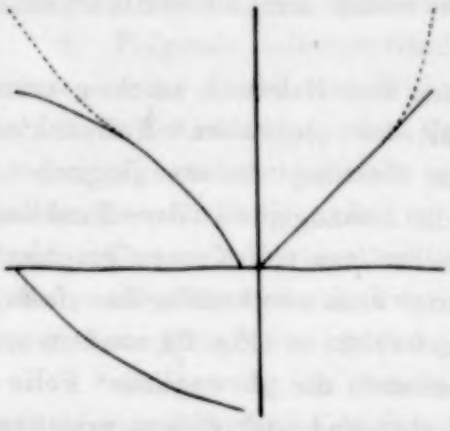


Fig. 4. (Zu Abschn. 10.)

12. Das beschriebene Verfahren — erforderlichenfalls mit sachgemäßen Abänderungen — kann auf so zahlreiche Fälle angewandt werden, daß es keinen Zweck hat Einzelbeispiele zu geben. Es soll daher zum Schluß nur noch darauf hingewiesen werden, daß analoge Verfahren auch bei Polarkoordinaten anwendbar sind, und daß man sehr mannigfache — praktisch wohl nur in vereinzelten Fällen wichtige — Kurvenkombinationen erhält, wenn man z. B. die einzelnen Systeme gegeneinander verdreht oder gleichzeitig rechtwinklige, schiefwinklige, gekrümmte und Polarkoordinaten benutzt.

Über Dispersionskonstanten und kritische Elektronengeschwindigkeiten des molekularen Wasserstoffs.

Von H. Schüler und K. L. Wolf, Potsdam.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

(Eingegangen am 12. September 1925.)

Es wird eine Dispersionsformel für Wasserstoff als Typus eines zweiatomigen Gases angegeben und die eingehenden Eigenwellenlängen im Anschluß an die Elektronenstoßmessungen diskutiert. Die beiden Glieder der Formel werden als „Schwerpunkte" zweier kontinuierlicher Absorptionsstellen gedeutet.

1. Einleitung. Die Dispersion von Gasen wird nach der Elektronentheorie dargestellt durch Formeln von der Gestalt:

$$n - 1 = \sum_i \frac{C_i}{\nu_i^2 - \nu^2}.$$

Die Messungen von einatomigen Gasen können durch bielektrische Formeln wiedergegeben werden, in denen, wie früher[1]) gezeigt wurde, die Eigenwellenlänge des einen Gliedes der Resonanzlinie entspricht, die des andern einer Linie, die bei den Edelgasen, bei denen genügend experimentelles Material vorliegt, etwa 90 Å.-E. kurzwelliger ist als die Seriengrenze. Diese zweite Eigenwellenlänge muß als „Schwerpunkt" der kontinuierlichen Absorption an der Seriengrenze angesehen werden[2]). Für zweiatomige Gase sollen diese Fragen nun am Wasserstoff diskutiert werden, bei dem sehr genaue Dispersionsmessungen vorhanden sind, die sich über einen großen Spektralbereich erstrecken und vor allem weit ins Ultraviolette reichen (6000 bis 1850 Å.-E.).

2. Beobachtungsmaterial und Formeldarstellung. Von den vorliegenden Dispersionsmessungen brauchen nur die der letzten Jahre berücksichtigt zu werden, nämlich die von Cuthbertson[3]); Koch[4]) und

---

[1]) K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **76**, 71 u. 567, 1925.

[2]) K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, l. c.; siehe auch H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 695, 1925, Anmerkung 1, und W. Kuhn, ebenda **33**, 408, 1925.

[3]) C. und M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 164, 1919.

[4]) J. Koch, Arkiv f. Mat., Astr. och Fys. **8**, Nr. 20, 1912.

Kirn[1]). Die von diesen drei Beobachtern angegebenen Brechungsindizes stimmen untereinander sehr gut überein, so daß es genügt, wenn im folgenden nur die Messungen von Kirn benutzt werden, die am weitesten ins Ultraviolette reichen.

Sowohl Koch als Kirn geben Dispersionsformeln an[2]). Die Formel von Koch stellt dessen Messungen, sowie die von Kirn bis 2300 Å.-E. hinreichend gut dar, genügt aber nicht mehr für die von Kirn gefundenen Brechungsindizes im Gebiet kürzerer Wellen. Andererseits ergab sich bei einer Kontrolle der Kirnschen Formel, daß die Differenz der beobachteten und berechneten Werte größer ist als in der Tabelle auf S. 572 seiner Arbeit angegeben ist. Da die Ursache dieser Diskrepanz nicht aufzufinden war, mußte eine neue, etwas modifizierte Formel aufgestellt werden:

$$n - 1 = \frac{0{,}919974 \cdot 10^{27}}{10130{,}5 \cdot 10^{27} - \nu^2} + \frac{0{,}75379 \cdot 10^{27}}{16681{,}3 \cdot 10^{27} - \nu^2},$$

mit

$\lambda_1 = 942{,}6$ Å.-E., $\lambda_2 = 734{,}5$ Å.-E.,
$= 13{,}1$ Volt, $= 16{,}8$ Volt,
$p_1 = 0{,}84$, $p_2 = 0{,}69$.

Die mit ihrer Hilfe berechneten Werte sind in der Tabelle wiedergegeben.

λ Å.-E.	$(n-1) \cdot 10^7$		
	beobachtet (Kirn)	berechnet	Δ ber.—beob.
5462	1396,50	1396,19	— 0,31
4359	1417,73	1417,73	0
4078	1426,32	1426,35	+ 0,03
4047	1427,41	1427,30	— 0,11
3342	1461,33	1461,39	+ 0,06
2968	1491,01	1491,33	+ 0,32
2894	1498,59	1498,83	+ 0,24
2753	1515,00	1515,14	+ 0,14
2535	1546,90	1547,00	+ 0,10
2379	1576,81	1576,69	— 0,12
2302	1594,18	1593,93	— 0,25
1990	1693,95	1693,72	— 0,23
1935	1718,24	1718,17	— 0,07
1862	1755,41	1755,74	+ 0,33
1854	1759,96	1760,29	+ 0,33
∞		1360,00[3])	

[1]) M. Kirn, Ann. d. Phys. **64**, 566, 1921.

[2]) Zur Darstellung der Dispersion sind hier zwei Glieder nötig (s. J. Koch, l. c. S. 17). Eine der eingliedrigen Edelgasformeln entsprechende Darstellung ist nicht möglich.

[3]) $n^2_{\lambda=\infty} - 1 = 0{,}00027$ berechnet, gegenüber $\varepsilon - 1 = 0{,}00026$ beobachtet.

Der mittlere Fehler, der sich aus der Kirnschen Darstellung zu 35 Einheiten der letzten Stelle ergibt, konnte auf 20 Einheiten herabgesetzt werden. Andererseits dürfte der Maximalfehler der Beobachtungen etwa 18 Einheiten dieser Stelle betragen. Die mit Hilfe der neuen Formel berechneten Werte überschreiten also die Beobachtungsfehler nur wenig, zeigen aber immerhin einen wenn auch schwachen, so doch deutlichen Gang [1]) gegen die Messungen.

3. Diskussion. Den in die Formel eingehenden Eigenwellenlängen entsprechen Elektronengeschwindigkeiten von 13,1 und 16,8 Volt. Diese Werte stimmen annähernd überein mit den am Wasserstoff beobachteten kritischen Elektronengeschwindigkeiten, wo bei etwa 13 Volt [2]) der erste starke Energieverlust und bei 16,0 bis 16,4 Volt [3]) der erste mit Ionisation verbundene Stoß gefunden wurde.

Was nun zunächst den Wert bei 16 Volt betrifft, so wird dieser jetzt [4]) wohl allgemein der Bildung von H_2^+ zugeschrieben. Ähnlich wie an der Seriengrenze von Atomen ist also auch hier ein kontinuierliches Absorptionsspektrum zu erwarten, dessen langwellige Grenze bei 16,0 Volt zu suchen ist. In die Dispersionsformel muß dann, wie bei den Edelgasen der „Schwerpunkt" des Seriengrenzspektrums, hier der „Schwerpunkt" dieses Absorptionsspektrums eingehen. In der Tat zeigt die Eigenwellenlänge dieses Gliedes in guter Übereinstimmung zu dem Verhalten der einatomigen Gase eine Verschiebung (etwa 40 Å.-E.) nach der Seite kürzerer Wellen gegenüber der oben angegebenen langwelligen Absorptionsgrenze. Nicht ganz so eindeutig läßt sich das erste Glied erklären. Hier fällt die Eigenwellenlänge der Dispersionsformel innerhalb der Fehlergrenzen mit dem aus den Elektronenstoßmessungen sich ergebenden Werte zusammen. Dieser Wert bei 13 Volt könnte also als ein Analogon zu dem Resonanzpotential von einatomigen Gasen angesehen werden, sei es nun, daß man ihn als erste Anregung des Moleküls betrachtet, sei es, daß man ihm den Vorgang H_{+H} angeregt zuschreibt. Andererseits ist bekannt, daß der Wasserstoff unterhalb 1000 Å.-E. anfängt undurchsichtig zu werden [5]). Es ist daher naheliegend, eben diese kontinuierliche Absorption dem ersten Gliede unserer Dispersionsformel

---

[1]) Erklärung siehe unten. Über analoges Verhalten der Edelgase siehe K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **76**, 103, 1925.

[2]) Th. Krüger, Ann. d. Phys. **64**, 288, 1921.

[3]) Zusammenstellung siehe Hogness u. Lunn, Phys. Rev. **26**, 53, 1925.

[4]) Hogness und Lunn, l. c.; H. D. Smyth, Phys. Rev. **25**, 452, 1925.

[5]) Siehe z. B. Th. Lyman, Astrophys. Journ. **43**, 89, 1916.

zuzuordnen, so daß die Eigenwellenlänge bei 942,6 Å.-E. als deren „Schwerpunkt" anzusehen wäre.

Die Dispersion des Wasserstoffs scheint demnach durch zwei kontinuierliche Absorptionsspektra bestimmt zu sein, wovon über das erste sich noch nichts weiter aussagen läßt, während das andere analog dem Seriengrenzspektrum der Atome zu erklären ist. Die „Elektronenzahlen" bzw. „Übergangswahrscheinlichkeiten" sind für beide Glieder nahezu gleich ($p = 0{,}84$ und $0{,}69$). Der Gang, den die Formel noch gegen die Beobachtung zeigt, erklärt sich dann aus der Tatsache, daß zwei Absorptionsstellen von größerer Ausdehnung durch ihre „Schwerpunkte" ersetzt sind.

Potsdam, Astrophys. Observatorium, September 1925.

Piezoelektrisch erzwungene Schwingungen von Quarzstäben.

Von **M. v. Laue** in Berlin-Zehlendorf.

(Eingegangen am 1. August 1925.)

Die phänomenologische Theorie der Piezoelektrizität von W. Voigt wird auf die Schwingungen von Quarzstäben unter Wirkung eines elektrischen Wechselfeldes angewandt.

Die freien Schwingungen von kristallinischen Stäben finden sich in der Literatur sehr wenig untersucht; kurze Bemerkungen bei Kirchhoff[1]) und im Voigtschen Lehrbuch der Kristallphysik[2]) scheinen alles zu sein, was vorliegt. Bisher waren solche Schwingungen dem Versuch wohl auch kaum zugänglich.

Durch die Arbeiten von Cady[3]) hat man aber Longitudinalschwingungen von Quarzstäben piezoelektrisch anzuregen und zu unterhalten gelernt. Seine Versuche haben schon jetzt eine technische Bedeutung, sie können vielleicht auch eine wissenschaftliche erhalten, wenn es gelingt, sie zur Auffindung piezoelektrischer Eigenschaften auch bei anderen Kristallen[4]), vielleicht sogar zur Messung piezoelektrischer Konstanten zu benutzen. Wir möchten die theoretischen Unterlagen hier schaffen, welche für solche Messung am Quarz erforderlich erscheinen.

Auf Grund der phänomenologischen Theorie der Kristallelastizität und der Piezoelektrizität wollen wir ein genaueres Bild solcher Schwingungen zu entwerfen versuchen, allerdings nur für unendlich dünne Stäbe, also ausschließlich der Dickenkorrektion, welche nach Rayleigh für die unharmonischen Verhältnisse zwischen Grund- und Oberschwingungen beim isotropen Stab verantwortlich ist[5]). Um die Formeln nicht zu verwickelt werden zu lassen, beschränken wir uns hier aber auf Kristalle, welche wie der Quarz als Symmetrieelemente eine dreizählige und drei zweizählige Achsen besitzen.

---

[1]) G. Kirchhoff, Ges. Abh., S. 285, Leipzig 1882.

[2]) W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, S. 673, Leipzig 1910.

[3]) W. G. Cady, Proc. Inst. Radio Engin. **10**, 83, 1922; Phys. Rev. **19**, 1, 1922, und Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 475, 1925.

[4]) Inzwischen ausgeführt durch E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 760, 1925.

[5]) Lord Rayleigh, Theory of sound, I, S. 251, London 1894. Über den Grund für unsere Vorsicht vgl. den Abschnitt „Die freien Schwingungen".

I. Der statische Fall. Cadys Stäbe sind rechtwinkelige Parallelepipede, deren Kanten wir die Längen $2X$, $2Y$, $2Z$ geben wollen. Die z-Achse ist dabei die dreizählige Symmetrieachse, die x-Achse eine der zweizähligen Achsen. Die Längsrichtung der Stäbe liegt in der Y-Achse (Y groß gegen X und Z). Den Seitenflächen $x = +X$ und $-X$ sollen die Platten des Kondensators, in welchem das elektrische Feld erzeugt wird, dicht anliegen: die bisherige Versuchsanordnung entspricht dem zwar nicht ganz, ließe sich wohl aber unschwer dahin abändern. Jedenfalls ist unsere Annahme notwendig für die Rechnung, weil nur sie ein berechenbares elektrisches Feld zur Folge hat. Auch sollen die Kondensatorplatten den Stab nach allen Richtungen so weit überragen, daß die Randwirkungen sich im Bereich des Stabes nicht bemerkbar machen.

Unter diesen Voraussetzungen ist das Feld im Stabe homogen. Da die Feldstärke nämlich die Richtung einer zweizähligen Achse hat, fällt die elektrische Verschiebung mit ihr in der Richtung zusammen, hat also an den vier Flächen $y = \pm Y$ und $z = \pm Z$ keine Normalkomponente. Daher ist die Stetigkeit ihrer Normalkomponente, welche die bekannte Grenzbedingung fordert, vorhanden. Ebenso sind die tangentiellen Komponenten der Feldstärke hier stetig, wie die andere Grenzbedingung es fordert.

In einem beliebigen elektrischen Felde tritt nach Voigt[1]) bei einem piezoelektrischen Kristall von der Symmetrie des Quarzes eine potentielle (freie) Energie der Wechselwirkung zwischen Feld und Deformation auf, welche pro Volumeneinheit den Betrag

$$\zeta = -(e_{11} x_x - e_{11} y_y + e_{14} y_z)\, \mathfrak{E}_x + (e_{14} z_x + e_{11} x_y)\, \mathfrak{E}_y \qquad (1)$$

besitzt. Dabei bedeuten $\mathfrak{E}_x$, $\mathfrak{E}_y$, $\mathfrak{E}_z$ die Komponenten der Feldstärke,

$$x_x = \frac{\partial u}{\partial x} \qquad \cdots \; y_z = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \cdots$$

die Komponenten der Deformation. Die Differentialquotienten

$$\mathfrak{X}_x = -\frac{\partial \zeta}{\partial x_x} \cdots$$

stellen piezoelektrische Zusätze zu den Maxwellschen Spannungen dar[2]). Im vorliegenden Fall, wo nur $\mathfrak{E}_x = E$ von Null verschieden ist, ist daher

$$\mathfrak{X}_x = e_{11} E,\ \mathfrak{Y}_y = -e_{11} E,\ \mathfrak{Y}_z = e_{14} E,\ \mathfrak{Z}_z = \mathfrak{Z}_x = \mathfrak{X}_y = 0$$

[1]) Kristallphysik, S. 816, Gl. (8). Siehe auch Enzykl. d. math. Wiss. V., 2, S. 376. Hier sind sogleich die Beziehungen zwischen den e_{ik} benutzt, welche nach S. 830 des Voigtschen Buches der Kristallklasse des Quarzes entsprechen.

[2]) Ebenda S. 816, Gl. (10).

Ihnen halten elastische, durch die Deformation erzeugte Spannungen $X_x \cdots$ das Gleichgewicht, die im statischen Fall ihnen entgegengesetzt gleich sind:

$$X_x = -e_{11}E,\ Y_y = e_{11}E,\ Y_z = -e_{14}E,\ Z_z = Z_x = X_y = 0. \quad (2)$$

Und aus diesen berechnet sich die Deformation mit Hilfe der Elastizitätsmoduln s_{ik} (in Voigts Ausdrucksweise) nach den Formeln [1]):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial x} &= -s_{11}X_x - s_{12}Y_y - s_{14}Y_z \\ \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} &= -s_{14}X_x + s_{14}Y_y - s_{44}Y_z \\ \frac{\partial v}{\partial y} &= -s_{21}X_x - s_{11}Y_y + s_{14}Y_z \qquad \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial w}{\partial z} &= -s_{13}X_x - s_{13}Y_y \qquad \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Zur Festlegung der Verrückungskomponenten u, v, w braucht man, wie bekannt, stets noch drei weitere Aussagen, welche Voigt [2]) und ebenso Kirchhoff in gewissen „Befestigungsbedingungen" geben. Hier scheint es den Verhältnissen am besten angepaßt, wenn man die Achse des Stabes unverrückt und keine Drehung des ganzen um diese Achse eintreten läßt. Dies ergibt die Forderungen:

$$\frac{\partial u}{\partial y} = 0,\ \frac{\partial w}{\partial y} = 0,\ \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \quad (4)$$

und mit ihrer Hilfe folgt aus (3)

$$\left.\begin{aligned} u &= -(s_{11}X_x + s_{12}Y_y + s_{14}Y_z)\,x \\ v &= -(s_{12}X_x + s_{11}Y_y - s_{14}Y_z)\,y - (s_{14}X_x - s_{14}Y_y + s_{44}Y_z)\,z \\ w &= -(s_{13}X_x + s_{13}Y_y)\,z \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Selbstverständlich ruft die Deformation ihrerseits elektrische Polarisation im Kristall hervor und damit Ladungen auf dessen Begrenzungen. Es ist nämlich nach Voigt im allgemeinen [3])

$$\mathfrak{P}_x = -\frac{\partial \xi}{\partial \mathfrak{E}_x},\ \mathfrak{P}_y = -\frac{\partial \xi}{\partial \mathfrak{E}_y},\ \mathfrak{P}_z = -\frac{\partial \xi}{\partial \mathfrak{E}_z} \quad (6)$$

Infolge der Symmetrie des Quarzes ist aber nach (1) $\mathfrak{P}_z$ stets und wegen (3) ($z_x = x_y = 0$) im vorliegenden Fall auch

$$\mathfrak{P}_y = -(e_{14}z_x + e_{11}x_y) \quad (6a)$$

[1]) Kristallphysik, S. 564, Gleichung (6). Das Symmetrieschema der s_{ik} stimmt nach S. 588 überein mit dem Schema der c_{ik} auf S. 585.

[2]) Kristallphysik, § 308.

[3]) Ebenda, S. 816, Gleichung (9).

gleich Null. Ladungen treten so nur an den Flächen $x = \pm X$ auf und werden in ihrer Wirkung auf das Feld durch entgegengesetzt gleiche Ladungen auf den nach Voraussetzung dicht anliegenden Kondensatorplatten vollständig aufgehoben, falls die Potentialdifferenz den vorgeschriebenen Wert 2 X.E. hat. Träten sonst noch Ladungen auf, so veränderten sie aber das elektrische Feld in schwer angebbarer Weise.

II. Die freien Longitudinalschwingungen. Die Schwingungen eines piezoelektrischen Stabes sind im allgemeinen kein rein elastischer Vorgang, weil die Deformation elektrische Polarisation und damit Ladungen hervorruft, welche ein elektrisches Feld hervorbringen. Dies wird nicht nur von der Gestalt und Schwingungsart des Stabes abhängen, sondern auch durch die elektrischen Eigenschaften der umgebenden Körper, so daß man es im allgemeinen hier mit recht verwickelten Vorgängen zu tun hat. Daß jene Felder keineswegs schwach sind, zeigen deutlich die Versuche von Giebe und Scheibe[1]), bei welchen lebhafte Glimmentladungen an den Stellen maximaler Deformation auftreten. Im vorliegenden Falle läßt sich dies Feld vermeiden, wenn man, wie schon oben vorausgesetzt, die Grenzflächen $x = \pm X$ mit leitenden Belegungen versieht und diese kurzschließt, sofern wie unter I die Deformationskomponenten z_x und x_y streng oder doch mit der erforderlichen Genauigkeit Null sind. Man darf nämlich das Feld auch im Schwingungsfall nach der Elektrostatik berechnen, weil die elektrische Wellenlänge rund 10^5mal so groß ist wie die elastische, welche in der Größenordnung mit der Stablänge und also auch mit den Abmessungen des Kondensators übereinstimmt. Wir denken jene leitenden Belegungen so dünn, daß sie keinen merklichen Widerstand gegen Deformation zeigen.

Bei den freien Longitudinalschwingungen des unendlich dünnen Stabes ist nur die Spannungskomponente Y_y von Null verschieden. Denn jede andere Komponente muß wegen der Freiheit der Begrenzungsflächen $x = \pm X$ und $z = \pm Z$ an diesen und deshalb auch im Inneren verschwinden. Das ergibt, wie von Kirchhoff und Voigt bekannt, als Fortpflanzungsgeschwindigkeit den Wert $\frac{1}{\sqrt{\mu s_{11}}}$, wo μ die Dichte bedeutet. Dies gilt nicht mehr genau, wenn man die Rayleighsche Dickenkorrektion berücksichtigt. Diese beruht darauf, daß die kinetische Energie in der Volumeneinheit nicht $\frac{1}{2}\mu \dot{v}^2$ ist, sondern infolge der zeitlich schwankenden Querkontraktion noch den Zusatz $\frac{1}{2}\mu(\dot{u}^2 + \dot{w}^2)$ erhält.

[1]) E. Giebe und A. Scheibe, ZS. f. Phys. **33**, 335, 1925.

Bei der Schwingung der Wellenlänge $\frac{2\pi}{k}$ gibt das einen Zusatz von der Größenordnung $(kX)^2$ bzw. $(kZ)^2$. Und hieraus ergibt sich ein Bedenken, welches in der Literatur nicht erwähnt zu sein scheint, obwohl es sich genau so auf die Schwingungen isotroper Stäbe bezieht.

Berücksichtigt man nämlich Glieder der genannten Ordnung, so bleibt die Voraussetzung nicht mehr in Geltung, daß alle Spannungskomponenten außer Y_y im Inneren Null sind. In der Tat widerlegen diese Annahme die strengen Lösungen des Schwingungsproblems, welche für kreisrunde, isotrope Stäbe Pochhammer[1]) und Chree[2]) gegeben haben. Da nun aber die potentielle Energie eine homogene quadratische Funktion der Spannungen ist, in welcher auch die doppelten Produkte auftreten, bewirkt dies in der potentiellen Energie pro Volumeneinheit Zusätze, die Rayleigh nicht berücksichtigt[3]), und von denen man doch zunächst vermuten sollte, daß sie eine Korrektion von derselben Ordnung in der Geschwindigkeitsformel hervorbringen wie seine Trägheitskorrektion. Dieser Vermutung widerspricht freilich, daß die erwähnten strengen Lösungen innerhalb der Genauigkeit jener Korrektion mit dem Rayleighschen Wert übereinstimmen.

Einen Ausweg aus diesem Widerspruch liefert wohl die Bemerkung von Chree, daß es stehende Longitudinalschwingungen in Stäben endlicher Dicke mit freien Enden überhaupt nicht gibt. Er zeigt dies für den kreisförmigen Querschnitt[4]). Die Differentialgleichungen der Bewegung hat er dort streng gelöst, aber die Grenzbedingungen für die freien Enden lassen sich nicht erfüllen. Diese verlangen nämlich das Nullwerden zweier Spannungskomponenten, von denen die eine durch $\sin \nu t \cos ky\, f(r)$, die andere durch $\sin \nu t \sin ky\, g(r)$ gegeben ist. [$f(r)$ und $g(r)$ sind Funktionen des Abstandes r von der Stabachse.] Daß $\sin(ky)$ und $\cos(ky)$ für denselben Wert von y verschwinden, ist aber unmöglich.

Für dünne Stäbe fällt diese Schwierigkeit dadurch fort, daß die Funktion $g(r)$ in erster Näherung in r linear ist, und daß wegen der Grenzbedingungen für die Mantelfläche des cylindrischen Stabes ohnehin g an ihr Null sein muß. Beim hinreichend dünnen Stabe ist also die eine der genannten Spannungskomponenten überall Null, so daß die

---

[1]) L. Pochhammer, Crelles Journ. **81**, 33, 1876.

[2]) C. Chree, Quarterly Math. Journ. **21**, 287, 1886. Für gewisse andere Querschnitte ebendort **23**, 317, 1889.

[3]) Ebensowenig A. E. H. Love, Lehrbuch der Elastizität, § 278, Leipzig und Berlin 1907.

[4]) In der ersten der erwähnten Abhandlungen Seite 292.

Grenzbedingungen für die freien Enden erfüllt werden, wenn man $\cos(k\,y) = 0$ setzt. Für dickere Stäbe aber scheint uns danach ein Näherungsverfahren, wie es Rayleigh ansetzt, bei dem man die kinetische Energie einer Eigenschwingung (und dann folgerichtigerweise auch die potentielle) nach steigenden Potenzen der Querschnittsabmessungen entwickelt, nicht durchführbar, weil es eben für beliebige Querschnitte solche Schwingungen gar nicht gibt.

Deswegen verzichten wir im folgenden, obwohl die Rayleighsche Trägheitskorrektion leicht anzubringen wäre, auf die Erweiterung der Gleichungen für dickere Stäbe [1]).

III. Die erzwungenen Schwingungen. Bei den durch ein Wechselfeld erzwungenen Schwingungen überlagert sich eine räumlich und zeitlich veränderliche Spannung Y_y über die in (2) angegebenen, nur zeitlich veränderlichen Spannungskomponenten. Wir werden deshalb die Gleichungen $Z_z = Z_x = X_y = 0$, sowie

$$X_x = -e_{11}E \qquad Y_z = -e_{14}E \tag{7}$$

beibehalten, aber

$$Y_y = \frac{\partial \varphi}{\partial y} \tag{8}$$

setzen, indem wir unter $\varphi(y,t)$ eine zunächst unbestimmte Funktion verstehen. Für die Verrückungen u und w können wir dann die Gleichungen (5) beibehalten, während

$$v = -(s_{12}X_x - s_{14}Y_z)\,y - (s_{14}X_x + s_{44}Y_z)\,z - s_{11}\varphi + s_{14}z\frac{\partial \varphi}{\partial y} \tag{9}$$

zu setzen ist. In der Tat folgen dann durch Differentiation wieder die Gleichungen (3), bis auf Summanden mit $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}$, welche man in Anbetracht der langsamen räumlichen Veränderlichkeit von φ gebräuchlicherweise fortläßt. Diese Vernachlässigung hat zur Folge, daß man sich um Veränderungen des elektrischen Feldes nicht zu kümmern braucht. Nach (6a) wäre nämlich

$$\mathfrak{P}_y = +e_{11}s_{12}x\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2},$$

---

[1]) Diese Korrektion bestände darin, daß an der Stelle der Gleichung $\mu s_{11}\nu^2 = k^2$ träte:

$$\mu s_{11}\nu^2(1 + \sigma^2 k^2) = k^2$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{6 s_{11}^2}[s^2_{12}X^2 + (s^2_{13} + s^2_{14})Z^2],$$

wo $2X$ und $2Z$ die Querdimensionen des Stabes sind.

was eine Raumladung von der Dichte $e_{11} s_{12} x \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y^3}$ und eine Ladung der Endflächen mit der Flächendichte $\pm e_{11} s_{12} x \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}$ zur Folge hat. Die Energiedichte der Wechselwirkung zwischen diesen Ladungen und dem erregenden Felde E, dessen Potential $E.x$ ist, ist also quadratisch in x und deshalb hier fortzulassen.

Die elastische Energie V_e hat hier die Dichte

$$\tfrac{1}{2}(s_{11} X_x^2 + s_{11} Y_y^2 + \cdots + 2 s_{12} X_x Y_y + \cdots - 2 s_{14} Y_z Y_y).$$

Bei Ausführung der Integration über das Volumen des Stabes ergibt die Integration nach x und z einfach den Querschnitt Q des Stabes als Faktor; somit wird unter Benutzung von (7) und (8)

$$V_e = \tfrac{1}{2} Q \int dy \left\{ s_{11} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 - 2E \frac{\partial \varphi}{\partial y} (s_{12} e_{11} - s_{14} e_{14}) + \cdots \right\}$$

Die nur angedeuteten Summanden sind von φ und seinen Differentialquotienten unabhängig. Hinzu tritt als potentielle Energie die der piezoelektrischen Wechselwirkung, die wir hier, statt wie in (1) auf die Feldstärke und die Deformation, auf Feldstärke und Spannung zurückführen. Dazu dient nach Voigt die Formel[1])

$$\zeta' = d_{11} \mathfrak{E}_x X_x + d_{12} \mathfrak{E}_x Y_y + \cdots,$$

welche hier, indem wir nur das eine φ enthaltende Glied hinschreiben und dabei die Symmetriebeziehung $d_{12} = -d_{11}$ benutzen[2]), lautet:

$$\zeta' = -d_{11} E \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \cdots, \tag{9'}$$

$$V_p = \int \zeta' \, dx \, dy \, dz = -Q \int dy \left(d_{11} E \frac{\partial \varphi}{dy} + \cdots \right).$$

Nun ist aber allgemein[3]):

$$d_{jk} = \sum_h e_{jh} s_{hk},$$

also im vorliegenden Fall

$$d_{11} = e_{11} s_{11} - e_{11} s_{12} + e_{14} s_{14}. \tag{9a}$$

Folglich wird die gesamte potentielle Energie:

$$V_e + V_p = \frac{1}{2} Q \int dy \, s_{11} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 - 2 e_{11} E \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \cdots \right] \tag{10}$$

---

[1]) Seite 817, Gl. (18).

[2]) Vgl. bei Voigt die Bemerkung auf S. 832 unten mit dem Symmetrieschema der e_{ik} auf Seite 830.

[3]) Seite 817, Gl. (13).

Die kinetische Energie wird, da wir den Anteil der seitlichen Bewegungen nach dem oben Gesagten fortlassen:

$$T = \frac{\mu}{2} \int \dot{v}^2 \, dx \, dy \, dz$$

μ bedeutet die Dichte. Bei der Integration nach z von $-Z$ bis $+Z$ fallen die in z linearen Glieder fort, welche nach (9) in $\dot{v}^2$ auftreten; die zu z^2 proportionalen vernachlässigen wir, wie schon oben ausgeführt. Wir finden so aus (9) im Hinblick auf (7):

$$T = \frac{\mu}{2} Q \int dy \left[s_{11}^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^2 - 2 s_{11} y \left(s_{12} e_{11} - s_{14} e_{14} \right) \dot{E} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \cdots \right] \quad (11)$$

Die Punkte deuten ein von φ freies Glied an. Es fällt bei der folgenden Anwendung des Hamiltonschen Prinzips ebenso fort wie die nichtausgeführten Summanden in (10).

Wie in jeder Resonanztheorie muß man hier notwendigerweise die Dämpfung der Schwingungen berücksichtigen. Wir setzen voraus, daß sie nur durch innere Reibung erfolgt, und möchten das damit rechtfertigen, daß man andere Dämpfungsursachen wird vermeiden können, wie z. B. die Energieabgabe an Luft (Schallausstrahlung) dadurch, daß man den Stab in den luftleeren Raum bringt.

Wir folgen auch dabei der Darstellung von Voigt[1]), welche den für Flüssigkeiten gebräuchlichen Reibungsansatz in naturgemäßer Erweiterung auf die Kristalle überträgt. Ob das richtig ist, läßt sich mangels der erforderlichen Beobachtungen wohl noch nicht sagen. Wir brauchen aber von jener Darstellung nur den allgemeinen Grundzug, nicht die Einzelheiten, so daß das Folgende wohl immer dann zutreffen wird, wenn die Einführung der Reibung den linearen Charakter der Differentialgleichungen und Grenzbedingungen nicht stören soll.

Für die Arbeit der Reibungskräfte pro Volumeneinheit bei einer Variation der Deformation setzt Voigt

$$b_{11} \frac{\partial x_x}{\partial t} \delta x_x + b_{12} \left(\frac{\partial y_y}{\partial t} \delta x_x + \frac{\partial x_x}{\partial t} \delta y_y \right) + \cdots$$

Führen wir diese Variation auf die Variation von φ vermöge der Gleichungen (5) für u und w und der Gleichung (9) für v zurück, so finden wir, da nach (7) X_x und Y_z zu E proportional sind:

$$\delta A = Q \int \left(\alpha \dot{E} + \beta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y \, \partial t} \right) \delta \frac{\partial \varphi}{\partial y} \, dy, \quad (12)$$

[1]) Seite 792 u. f.

wo sich der Koeffizent α aus den b_{ik}, e_{ik}, s_{ik} berechnet, β nur aus b_{ik} und s_{ik}. Und zwar ist

$$\left.\begin{aligned} 2\alpha &= -e_{11}\sum_{ik} b_{ik}\, s_{i2}\, s_{k2} - e_{14}\sum_{ik} b_{ik}\, s_{i2}\, s_{k4} \\ 2\beta &= \sum_{ik} b_{ik}\, s_{i2}\, s_{k2} \end{aligned}\right\} \qquad (12a)$$

Das Hamiltonsche Prinzip verlangt:

$$\int dt\,[\delta T - \delta(V_e + V_p) - \delta A] = 0.$$

Durch die üblichen partiellen Integrationen verwandelt man das Doppelintegral, welches durch Einsetzen der Werte (10), (11), (12) entsteht, in ein anderes, in welchem nur $\delta\varphi$ selbst als Faktor erscheint, und in zwei einfache Randintegrale, die sich auf die Enden $\pm Y$ des Stabes beziehen. Indem man die Faktoren von $\delta\varphi$ in ihnen gleich Null setzt, findet man die Differentialgleichung

$$\mu s_{11}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\left(\varphi - \frac{s_{12}e_{11} - s_{14}e_{14}}{s_{11}}yE\right) = \frac{\partial^2\varphi}{\partial y^2} + \frac{\beta}{s_{11}}\frac{\partial^3\varphi}{\partial y^2\,\partial t} \qquad (13)$$

und die Grenzbedingungen:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial y} + \frac{\beta}{s_{11}}\frac{\partial^2\varphi}{\partial y\,\partial t} = e_{11}E - \frac{\alpha}{s_{11}}\frac{\partial E}{\partial t}, \qquad \text{für } y = \pm Y. \qquad (14)$$

Die Verrückung eines Achsenpunktes ($x = z = 0$) beträgt nach (9)

$$v_0 = (s_{12}e_{11} - s_{14}e_{14})\,yE - s_{11}\varphi. \qquad (15)$$

Führen wir sie statt φ in (13) und (14) ein, so finden wir:

$$\mu s_{11}\frac{\partial^2 v_0}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 v_0}{\partial y^2} + \frac{\beta}{s_{11}}\frac{\partial^3 v_0}{\partial y^2\,\partial t} \qquad (16)$$

und für $y = \pm Y$ unter Benutzung von (9a)

$$\frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\beta}{s_{11}}\frac{\partial^2 v_0}{\partial y\,\partial t} = -d_{11}E + \gamma\frac{\partial E}{\partial t}. \qquad (17)$$

Dabei ist:

$$\gamma = \alpha + \frac{e_{11}s_{12} - e_{14}s_{14}}{s_{11}}\beta. \qquad (17a)$$

An die Differentialgleichung (16) und die Grenzbedingung (17) soll die weitere Diskussion anknüpfen.

Cady[1] vertritt auf Grund der zweiten der Gleichungen (2) die Meinung, der Quarzstab schwinge, wie wenn eine Kraft vom Betrage $e_{11}E$ pro Flächeneinheit auf seine Endflächen wirkte, er aber sonst kräftefrei

[1] W. G. Cady, Proc. Inst. Radio Engin. **10**, 83, 1922, Abschnitt III, 6.

wäre. Dann fände man zwar auch die Differentialgleichung (16), aber da, abgesehen vom Einfluß der Reibung, an den Enden $Y_y = + e_{11} E$ sein müßte und dann statt (15) die Beziehung

$$\frac{\partial v_0}{\partial y} = - s_{11} Y_y = - s_{11} \frac{\partial \varphi}{\partial y}$$

bestünde, statt (17):

$$\frac{\partial v_0}{\partial y} = - e_{11} s_{11} E.$$

Dies unterscheidet sich nicht nur in den Reibungsgliedern mit α und γ von (17). Cady übersieht scheinbar, daß man einen Stab auch durch andere als auf seine Enden wirkende Kräfte zu Longitudinalschwingungen veranlassen kann. Wirkt z. B. nur auf seine Seitenflächen ein zeitlich konstanter Druck, so erfährt der Stab eine Längenänderung. Schwankt der Druck periodisch, so muß dem eine erzwungene Longitudinalschwingung entsprechen.

Die Dämpfung betrachten wir als so klein, daß wir im folgenden Summanden, die in α und β quadratisch sind, gegen jedes von 0 verschiedene, von α und β freie Glied fortlassen.

Den physikalischen Grund für das Auftreten zweier Reibungskonstanten erkennt man, wenn man nach (12) die bei dem wirklichen Vorgang in der Zeit dt geleistete Reibungsarbeit berechnet:

$$dA = Q\,dt \int dy \left(\alpha \dot{E} + \beta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y\, \partial t} \right) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y\, \partial t}. \qquad (17')$$

β ist danach die für die Dämpfung der freien Schwingung maßgebende Konstante; sie tritt deshalb auch in den Differentialgleichungen (14) und (16) auf. α hingegen bestimmt eine Reibungskopplung zwischen erregender Kraft und erregter Schwingung und findet sich demgemäß neben β in den Grenzbedingungen (14) und (17), welche Amplitude und Phase der Schwingung aus der Kraft zu berechnen gestatten.

Mit alleiniger Ausnahme des Zusammenhanges zwischen α und β einerseits, den b_{ik} andererseits [Gleichung (12a)], bleibt dies auch dann richtig, wenn nicht nur die innere Reibung als Dämpfung in Betracht kommt, sondern auch andere Arten der Energieabgabe, etwa durch Reibung an den Stützen des Stabes oder Schallausstrahlung eintreten.

IV. Diskussion für Sinusschwingungen. Der Ansatz

$$E = E_m e^{i\nu t}, \qquad v_0 = V_m e^{i(\nu t - \vartheta)} \sin(ky) \qquad (17b)$$

führt die Differentialgleichung (16) in die algebraische Beziehung über:

$$\nu^2 = \frac{k^2}{\mu s_{11}} \left(1 + \frac{i \nu \beta}{s_{11}} \right) \qquad (18)$$

und die Grenzbedingung (17) im Hinblick auf (17a) in:

$$V_m e^{-i\vartheta} k \cos kY = -d_{11} E_m \left(1 - \frac{i\nu}{d_{11}} (\alpha + e_{11}\beta)\right). \tag{19}$$

Für freie Schwingungen ($E = 0$) müßte daher $\cos(kY) = 0$ sein, k also einen der reellen Werte

$$k_n = \frac{2n+1}{2} \cdot \frac{\pi}{Y}, \qquad n = 0, 1, 2 \ldots \tag{20}$$

haben; nach (18) erhält dann ν den positiv imaginären Teil

$$\frac{i\beta k_n^2}{2\mu s_{11}^2}$$

entsprechend dem zeitlichen Abklingen der Schwingung. Die erzwungenen stationären Schwingungen (ν reell) interessieren am meisten, wenn sie mit einer Eigenschwingung nahezu zusammenfallen. Wir setzen deshalb

$$k = k_n + \varkappa + i\lambda. \qquad (\varkappa;\ \lambda \ll k_n) \tag{21}$$

Nach (18) ist

$$\varkappa = \sqrt{\mu s_{11}}\,(\nu - \nu_n), \quad \lambda = -\frac{1}{2}\beta\nu_n^2\sqrt{\frac{\mu}{s_{11}}} = -\frac{\beta k_n^2}{s_{11}\sqrt{\mu s_{11}}}, \tag{22}$$

wo

$$\nu_n = \frac{k_n}{\sqrt{\mu s_{11}}} = \frac{2n+1}{2\sqrt{\mu s_{11}}} \cdot \frac{\pi}{Y}$$

die Schwingungszahl der benachbarten Eigenschwingung bedeutet. Auf der linken Seite von (19) setzen wir entsprechend der Taylorreihe

$$x \cdot \cos x = x_0 \cos x_0 + (\cos x_0 - x_0 \sin x_0)(x - x_0),$$

indem wir von der Stelle $k = k_n$ aus entwickeln:

$$k\cos(kY) = -(-1)^n \frac{2n+1}{2}\pi \cdot (\varkappa + i\lambda).$$

Dann folgt:

$$V_m = \frac{2 d_{11} E_m}{(2n+1)\pi\sqrt{\varkappa^2 + \lambda^2}} = \frac{2 d_{11} E_m}{(2n+1)\pi\sqrt{\mu s_{11}\left[(\nu - \nu_n)^2 + \left(\frac{1}{2}\frac{\beta\nu_n^2}{s_{11}}\right)^2\right]}} \tag{23}$$

und ferner, wenn wir

$$tg\,\chi = \frac{\lambda}{\varkappa} = \frac{\beta\nu_n^2}{2 s_{11}(\nu_n - \nu)}, \quad tg\,\psi = \psi = \frac{\nu_n}{d_{11}}(\alpha + e_{11}\beta) \tag{24}$$

setzen:

$$\vartheta = n\pi + \psi + \chi. \tag{25}$$

Diese Gleichungen bestimmen nach (17b) Amplitude und Phase der Schwingung eines Punktes auf der Stabachse.

Nach (23) werden die höheren Oberschwingungen schwächer angeregt, als die niederen. Erstens wegen des Faktors $(2n + 1)$ im Nenner, dessen Bedeutung aus der Überlegung folgt, daß die Oberschwingungen, für welche der Mittelpunkt Knoten der Deformation wäre, wegen des Auftretens des $\cos(kY)$ in der Grenzbedingung (19) nicht angeregt werden können, und zwar aus denselben Gründen, aus denen etwa eine gespannte Saite, die wir, mit homogener elektrischer Ladung versehen, in ein homogenes elektrisches Wechselfeld bringen, auch nur zu solchen Schwingungen angeregt werden kann, die in der Mitte keinen Knoten haben. An solchen Schwingungen vermögen nämlich in beiden Fällen die erregenden Kräfte keine Arbeit zu leisten, weil sich die an verschiedenen Stellen geleisteten Einzelbeiträge in Summa aufheben. Bei der durch n gegebenen Oberschwingung hat der Quarzstab aber $2n + 2$ Knoten der Deformation, von denen zwei an den Enden liegen. Von den $2n + 1$ dazwischen liegenden Teilen der Länge heben sich $2n$ bei der Berechnung der Arbeit gegenseitig auf, so daß nur die am $(2n + 1)$-ten Teil des Stabes geleistete Arbeit zur Wirkung kommt. Zweitens aber wirkt die Reibung im gleichen Sinn, da der zu β^2 proportionale Summand unter der Wurzel den Faktor ν_n^4 enthält. Das für $\nu = \nu_n$ erreichte Maximum der Amplitude V_m ist nämlich

$$\frac{4\, d_{11}\, s_{11}\, E_m}{(2n+1)\,\pi\,\beta\,\nu_n^2\sqrt{\mu s_{11}}} = \frac{16\, d_{11}\, s_{11}\sqrt{\mu s_{11}}\, Y^2\, E_m}{(2n+1)^3\,\pi^3\,\beta}.$$

Dieser zweite Einfluß macht sogar noch mehr aus als der erste, sofern die Reibungskoeffizienten b_{ik} und damit auch die aus ihnen zusammengesetzte Größe β [vgl. (12a)] von der Schwingungszahl unabhängig sind, worüber nur die Erfahrung entscheiden kann.

Zur Diskussion von Gleichung (25) betrachten wir von jenen $2n + 1$ durch Knoten der Deformation getrennten Teilen des Stabes den einem Ende benachbarten. In seiner Mitte ist $ky = \pm n\pi$; also nach dem Ansatz (17b) die Dehnung

$$\frac{\partial v_0}{\partial y} = k\, V_m\, e^{i[\nu t - (\vartheta - n\pi)]}.$$

Ihre Phasenverzögerung $\vartheta - n\pi$ gegen die erregende Schwingung E ist nach (24) und (25) positiv, wenn die erregende Schwingungszahl ν kleiner ist, als die Eigenschwingungszahl ν_n, wächst nahe beim Resonanzfall $\nu = \nu_n$ auf $\pi/2$ (der Winkel ψ ist klein) und dann weiter bis nahe zum Werte π. Da nur dies Stück für die Anregung in Frage kommt, steht dieser Phasenverlauf in Einklang mit der allgemeinen Resonanztheorie.

V. Die Rückwirkung auf den Kondensator. Da identisch in $\mathfrak{E}_x, \mathfrak{E}_y, \mathfrak{E}_z$ $\zeta = \zeta'$ ist, können wir Gleichung (6) ersetzen durch

$$\mathfrak{P}_x = -\frac{\partial \zeta'}{\partial \mathfrak{E}_x}.$$

In Hinblick auf (9'), (8) und (15) dürfen wir daher setzen:

$$\mathfrak{P}_x = -(d_{11} Y_y + \cdots) = -\left(d_{11}\frac{\partial \varphi}{\partial y} + \cdots\right) = -\frac{d_{11}}{s_{11}}\frac{\partial v_0}{\partial y} + \cdots$$

Die nicht ausgeführten Summanden sind zu E proportional. $\mathfrak{P}_x$ ist zugleich der Betrag einer elektrischen Flächendichte, welche infolge der Piezoelektrizität zur sonstigen Ladung der Kondensatorplatten hinzukommt. Dabei ist der Faktor von E klein gegen die Dielektrizitätskonstante des Quarzes und verändert die Kapazität um denselben geringen Betrag, wie im statischen Fall. Die großen Änderungen in der Nähe der Resonanz einer Eigenschwingung rühren von dem Glied mit $\frac{\partial v_0}{\partial y}$ her. Es ergibt zur Gesamtladung der bei $x = +X$ befindlichen Platte den Zusatz

$$e = -\frac{d_{11}}{s_{11}}\int\int\frac{\partial v_0}{\partial y}\,dy\,dz = -\frac{2\,d_{11}}{s_{11}} Z\,[v_0(+y) - v_0(-y)].$$

In der Nähe der Resonanz der durch n gegebenen Eigenschwingung ist nach (20) $\sin(kY) = \sin(k_n Y) = (-1)^n$. Setzen wir daher für v_0 den Wert (17b) ein, und gehen wir sogleich zu dem reellen Teil über, so finden wir

$$e = -(-1)^n \frac{4\,d_{11}}{s_{11}} Z V_m \cos(\nu t - \vartheta) = -\frac{4\,d_{11}}{s_{11}} Z V_m \cos(\nu t - \vartheta + n\pi).$$

Das Potential der Kondensatorplatte bei $x = +X$ gegen die andere beträgt aber $-2EX = -2E_m X \cdot \cos \nu t$. Die mittlere elektrische Energie, soweit sie von dem in Rede stehenden Ladungszusatz herrührt, ist daher

$$\frac{1}{2} \cdot 2 E_m X \cdot \frac{4\,d_{11}}{s_{11}} Z V_m \cdot \cos(\vartheta - n\pi) = +\frac{4\,d_{11}}{s_{11}} X Z E_m V_m \cos(\vartheta - n\pi).$$

Die entsprechende Kapazitätsänderung C erhalten wir durch Division mit dem mittleren Spannungsquadrat $\frac{1}{2}\cdot(2E_m X)^2$:

$$C = \frac{2\,d_{11}}{s_{11}}\frac{Z}{X}\frac{V_m}{E_m}\cos(\vartheta - n\pi).$$

Nach Gleichung (24) und (25) geht sie in der Nähe der Resonanz von einem positiven zu einem negativen Wert über. Setzt man für V_m und ϑ die in (23) und (25) gefundenen Werte ein, so erhält man:

$$\cos(\vartheta - n\pi) = \cos(\chi + \psi) = \cos\chi - \psi\sin\chi,$$

$$C = \frac{4 d_{11}^2}{(2n+1)\pi s_{11}\sqrt{\mu s_{11}}}\frac{Z}{X}\frac{(\nu_n - \nu) - \frac{\nu_n}{d_{11}}(\alpha + e_{11}\beta)\left(\frac{\beta\nu_n^2}{2 s_{11}}\right)}{(\nu_n-\nu)^2 + \left(\frac{\beta\nu_n^2}{2 s_{11}}\right)^2}. \quad (26)$$

Diese Gleichung gibt den im Falle angenäherter Resonanz zur sonstigen Kapazität hinzukommenden Zusatz.

Die durch Reibung verbrauchte Arbeit berechnen wir auf Grund der Gleichung (17'). Führen wir statt χ nach (15) v_0 ein, so folgt unter Benutzung der in (17a) definierten Größe γ:

$$dA = \frac{Q dt}{s_{11}^2}\int dy\left\{\beta\left(\frac{\partial^2 v_0}{\partial y\,\partial t}\right)^2 - [\alpha s_{11} + 2\beta(s_{12}e_{11} - s_{14}e_{14})]\dot{E}\frac{\partial^2 v_0}{\partial y\,\partial t} + \gamma s_{11}(s_{12}e_{12} - s_{14}e_{14})\dot{E}^2\right\}.$$

Der letzte, zu $\dot{E}^2$ proportionale Summand ist im Zeitmittel ganz unabhängig von der Schwingungszahl und gegen die beiden anderen zu vernachlässigen, sobald man sich einem Resonanzfall nähert. Benutzen wir weiter für E und V_m die reellen Teile der Ansätze (17b), so finden wir:

$$dA = \frac{Q dt}{s_{11}^2}\int_{-Y}^{+Y} dy\,\{\beta k^2\nu^2 V_m^2\cos^2(ky)\sin^2(\nu t) - [\alpha s_{11} + 2\beta(s_{12}e_{12} - s_{14}e_{14})]k\nu^2 E_m V_m\sin(\nu t)\sin(\nu t - \vartheta)\cos(ky)\}.$$

Führen wir sodann die Integration nach y und die Mittelung über die Zeit aus, so wird daraus, da $\sin ky$ durch $\sin(k_n y) = (-1)^n$ ersetzt werden kann:

$$\bar{A} = \frac{Q}{2 s_{11}^2}\{\beta k_n^2\nu_n^2 V_m^2 . Y - 2[\alpha s_{11} + 2\beta(s_{12}e_{12} - s_{14}e_{14})]k_n\nu_n^2 E_m V_m\cos(\vartheta - n\pi)\}.$$

Hier setzen wir für $k_n Y$, V_m und ϑ die Werte ein, die sich aus (20), (23) und (25) ergeben. So erhält man schließlich unter den erforderlichen Vernachlässigungen:

$$\bar{A} = \frac{d_{11}Q}{(2n+1)\pi}\frac{\nu_n^3 E_m^2}{s_{11}^2}\frac{\frac{\beta d_{11}}{\sqrt{\mu s_{11}}} - 2[\alpha s_{11} + 2\beta(s_{12}e_{12} - s_{14}e_{14})](\nu_n - \nu)}{(\nu_n-\nu)^2 + \left(\frac{\beta\nu_n^2}{2 s_{11}}\right)^2}. \quad (27)$$

Hier überwiegt im Gültigkeitsbereich der Gleichung stets das erste Glied des Zählers, so daß $\bar{A}$ in der Hauptsache zu d_{11}^2 proportional ist. Sein Maximum hat es bei $\nu = \nu_n$, und zwar beträgt dies:

$$\frac{4\, d_{11}^2\, Q\, E_m^2}{(2n+1)\pi\beta\nu_n\sqrt{\mu s_{11}}}. \tag{28}$$

Da der Elastizitätsmodul s_{11} aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit $\sqrt{\mu s_{11}}$ der Schwingungen und der Dichte μ des Quarzes leicht zu berechnen ist, kann man somit die Bestimmung der Kapazität in Abhängigkeit von der Frequenz ν nach (26) zur Ermittlung der piezoelektrischen Konstanten d_{11} benutzen. Ebenso läßt sich der ebenfalls leicht bestimmbare Energieverbrauch nach der Formel (27) dazu verwenden. Bei Benutzung von (26) hat man aber den Vorteil, daß man den Einfluß der Reibungskonstanten α und β vermeidet, wenn man vom Resonanzmaximum hinreichend entfernt bleibt.

Berlin, Juli 1925.

Energieschwankungen im Strahlungsfeld oder Kristallgitter bei Superposition quantisierter Eigenschwingungen.

Von **P. Ehrenfest** in Leiden.

(Eingegangen am 29. August 1925.)

Es wird gezeigt, daß und warum sich bei der Superposition quantisierter Eigenschwingungen kleinere Schwankungen ergeben, als diejenigen, die Einstein fordert: Gleichung (II) und (III) verglichen mit (IV).

§ 1. In einer Diskussion über die Einsteinschen Lichtschwankungen machte vor etwa einem Jahr Frau T. Ehrenfest-Afanassjewa eine Bemerkung, die sich folgendermaßen formulieren läßt:

Einstein hat seine Formel für die Energieschwankungen eines Volumenelements im schwarzen Strahlungsfeld aus der Planckschen Strahlungsformel abgeleitet und erhält das Resultat: die Größe dieser Schwankungen ist unverträglich mit der Auffassung des Strahlungsfeldes als einer Superposition von Lichtwellen[1]).

Andererseits läßt sich aber bekanntlich die Plancksche Strahlungsformel für die Hohlraumstrahlung aus Wellenvorstellungen ableiten, wenn man nur die Rayleigh-Jeansschen Eigenschwingungen des Hohlraums quantisiert und einer Planckschen Energiestufenstatistik unterwirft.

Es ergibt sich so — noch ganz abgesehen von der Frage nach der „wirklichen" Natur des Strahlungsfeldes — der folgende innere Widerspruch: Von Wellenvorstellungen ausgehend gelangt man via Planckformel zu Lichtschwankungen, die mit der Wellenvorstellung unvereinbar sind. — Wie löst sich dieser innere Widerspruch?

Die Antwort auf diese Frage ist im wesentlichen in der folgenden Bemerkung enthalten, welche die Herren L. S. Ornstein und F. Zernike schon im Jahre 1919 entwickelt und begründet haben[2]): Einstein macht bei seiner Schwankungsrechnung von der Annahme Gebrauch, daß die Entropien der verschiedenen Volumenelemente rein additiv, also die

---

[1]) A. Einstein, Phys. ZS. **10**, 185, 817, 1909, Solvay Congress 1911, Rapp. S. 419. — Außer den weiterhin in Fußnoten genannten Arbeiten sei auf folgende Arbeiten über die Lichtschwankungen hingewiesen: M. v. Laue, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 198, 1915; H. A. Lorentz, Théories statist., Note IX, Teubner 1916. — W. Bothe, Räuml. Energieverteilung in der Hohlraumstrahlung, ZS. f. Phys. **20**, 145, 1923; M. Planck, Ann. d. Phys. **73**, 272, 1924.

[2]) Ornstein und Zernike, Energiewisselingen der zwarte straling en licht-atomen, Akad. v. Wetensch. Amsterdam **28**, 280, 1919/20.

Schwankungen in ihnen von im Sinne der Wahrscheinlichkeitsrechnung voneinander unabhängig sind. Diese Annahme sei aber unerlaubt, falls das Strahlungsfeld aus einer Superposition von Eigenschwingungen des Hohlraumes besteht [1]).

§ 2. Obzwar so die Wurzel des obenerwähnten Widerspruchs völlig klargelegt ist, und obzwar man gegenwärtig wohl schon entschlossen sein muß, die Darstellung der Hohlraumstrahlung durch quantisierte Eigenschwingungen zu verlassen, so möchte ich mir doch erlauben, zwei Schwankungsformeln vorzulegen, zu denen die konsequente Festhaltung dieser Hypothese führt. — Einigermaßen zur Rechtfertigung folgende Bemerkungen:

1. Auch in den Volumenelementen eines Kristallgitters, z. B. eines gekühlten Diamanten, müssen Energieschwankungen auftreten, und nach den Erfolgen der Einsteinschen Theorie der spezifischen Wärme fester Körper wird man überzeugt sein können, daß sie — abgesehen vom Unterschied: Lichtgeschwindigkeit $\gg$ Geschwindigkeit elastischer Wellen — ganz analogen Gesetzen gehorchen müssen [2]) wie die Einsteinschen Lichtschwankungen. Für die Energieschwankungen im Kristallgitter aber ist man vorläufig [3]) doch wohl noch ganz auf die Methode der Eigenschwingungen angewiesen.

2. Auch wenn man, Einstein folgend, dazu übergeht, die Lichtschwankungen mit Hilfe von Lichtkorpuskeln zu deuten, so gelingt das zwar vorzüglich mit dem einen Term der — aus dem Planckschen Strahlungsgesetz abgeleiteten — Schwankungsformel: mit dem „W. Wienschen" Term; der andere Term aber, der „Rayleigh-Jeanssche", weist bekanntlich auf eine eigenartige Verbundenheit der Lichtkorpuskeln hin, und zwar — wenn man die Interferenzerscheinungen nicht ganz

---

[1]) Ornstein und Zernike weisen bei dieser Gelegenheit auf die enge Beziehung hin, die hier zu Laues Untersuchungen über die Nichtadditivität der Entropie bei Kohärenz besteht. M. v. Laue, Ann. d. Phys. **20**, 365, 1906; **23**, 1, 795, 1907.

[2]) Einstein, Solvay Congress 1911, Rapports S. 419. — Die translatorische Bewegung der Moleküle von verdünntem He scheint auch noch bei den Temperaturen des flüssigen Heliums im wesentlichen den kT-Wert zu besitzen — also prinzipiell auch bei thermischem Kontakt mit z. B. einem Diamanten, dessen Wärmebewegung hier schon völlig degeneriert ist. Ohne hohe Schwankungskonzentrationen der Energie im Diamantgitter wäre ein derartiges thermisches Gleichgewicht doch wohl ganz undenkbar.

[3]) Es sei denn, daß die Bose-Einstein-Statistik bei Anwendung auf die Atome eines Kristalls einen neuen Weg eröffnet. — Siehe A. Einstein, Quantentheorie einatomiger idealer Gase; Berl. Akademieber. 1924.

ignorieren will — auf eine wellenartige Verbundenheit der Lichtkorpuskeln[1]). Das aber macht wahrscheinlich, daß auch in der zukünftigen Theorie der Lichtschwankungen einige Züge der Wellensuperposition doch wohl erhalten bleiben dürften.

3. Die Vergleichung der in § 4 abgeleiteten Schwankungsformel (II) mit der durch Einstein abgeleiteten, § 6 (IV), beleuchtet mehr im Detail den Widerspruch zwischen den folgenden beiden Annahmen:

a) Die Schwankungen entstehen aus der Superposition quantisierter Hohlraumschwingungen (Basis von II).

b) Die Entropien und Schwankungen verschiedener Teile des Strahlungsfeldes sind voneinander unabhängig (Basis von IV).

4. Überdies zeigt die Gegenüberstellung von „Problem II“ (§ 4) und „Problem III“ (§ 5), daß man für die Schwankungen in einem Volumenelement ganz verschiedene Werte erhält, wenn man nach den zeitlichen (Schwebungs-) Schwankungen oder aber nach den von der wechselnden Anregung der Hohlraumeigenschwingungen bewirkten Schwankungen fragt. Dieser wesentliche Unterschied wird in der Literatur gewöhnlich nicht beachtet.

§ 3. „Problem I.“ Es sei gegeben ein durch eine Spiegelhülle abgegrenzter „Hohlraum“ vom Volumen V. Im Frequenzgebiet $\nu, \nu + d\nu$ besitzt er

$$Z = V \cdot \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3} \tag{1}$$

Eigenschwingungen. Sie seien quantisiert, das heißt, der Energieinhalt der einzelnen Eigenschwingung kann nur die Werte $0, h\nu, 2h\nu, \ldots$ annehmen. Sie mögen jeden Tag einmal um 0 Uhr einer „Planck lotterie“ unterworfen werden, indem sie für kurze Zeit an einen unendlich großen Körper von der Temperatur T angeschlossen werden. Ihre Phasen spielen dann unabhängig voneinander, und das Lotteriemittel $[\varepsilon]$ desEnergie-

---

[1]) Der Text der Arbeit von S. N. Bose, Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924, erweckt leicht den Eindruck, als ob sich das Plancksche Strahlungsgesetz aus der Vorstellung unabhängiger Lichtkorpuskeln ableiten ließe. Aber das ist nicht der Fall. Unabhängige Lichtkorpuskeln würden dem Strahlungsgesetz von W. Wien entsprechen. Siehe A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 132, 1905; P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **36**, 91, 1911; G. Krutkow, Phys. ZS. **15**, 133, 363, 1914; P. Ehrenfest und H. Kamerlingh Onnes, Ann. d. Phys. **46**, 1023, 1915. — Dementsprechend haben M. Wolfke, Phys. ZS. **22**. 375, 1921, und W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 145, 1923, die Hypothese der Komplexbildung (räumlich benachbarter) Lichtkorpuskeln benutzt, um das Plancksche Gesetz zu erhalten. Diese würde aber noch nicht den Interferenzerscheinungen Rechnung tragen.

inhalts ε jeder einzelnen dieser Z Eigenschwingungen genommen über viele Tage ist:

$$[\varepsilon] = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{2}$$

also das Lotteriemittel ihres gesamten Energieinhalts E, das E_0 heißen möge,

$$E_0 \equiv [E] = Z\,[\varepsilon]. \tag{3}$$

Ferner erhält man[1]) für das Lotteriemittel der quadratischen Schwankung von E:

$$\frac{[(E - E_0)^2]}{E_0^2} = \frac{1}{Z} + \frac{1}{Q}, \tag{I}$$

wo

$$Q = \frac{E_0}{h\nu} \tag{4}$$

(Anzahl der in E_0 enthaltenen Energiebeträge $h\nu$).

§ 4. „Problem II." Fasse ein beliebiges Teilgebiet[2]) v des Hohlraumes V ins Auge, und zwar nur gedanklich innerhalb V markiert, nicht etwa z. B. durch Scheidewand abgegrenzt. — Sein ins Frequenzgebiet $\nu, \nu + d\nu$ fallender Energieinhalt um t Uhr heiße $e(t)$. Er schwankt — im Gegensatz zu ε und E — noch innerhalb ein und desselben Tages dank der Interferenzschwebungen der Z Eigenschwingungen von V um einen für diesen Tag eigentümlichen Mittelwert $(e(t)) = \eta$ auf den wir in § 5 zurückkommen werden. Vorläufig betrachten wir das Lotteriemittel $[e(t)]$ über sehr viele Tage. Sein von der Stunde t unabhängiger Wert e_0 ist gegeben durch[3])

$$[e(t)] = e_0 = v\,\frac{[E]}{V} = z\,[\varepsilon], \tag{5}$$

wo

$$z = \frac{v}{V} Z = v \cdot \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3}. \tag{6}[4])$$

Für das Lotteriemittel der quadratischen Schwankung von $e(t)$ um e_0 ergibt sich — wieder unabhängig von der Stunde t der Wert[5]):

$$\frac{[[e(t) - e_0]^2]}{e_0^2} = \frac{1}{z} + \frac{1}{Q}. \tag{II}$$

---

[1]) Siehe § 4 Gleichung II falls dort speziell $v = V$, also $z = Z$, $q = Q$ genommen wird.

[2]) Aus einem oder mehreren Stücken bestehend. Aber jedes Stück sehr groß, verglichen mit den zum Frequenzgebiet $\nu, \nu + d\nu$ gehörigen Wellenlängen. Siehe § 8.

[3]) Siehe § 10 (38) (39).

[4]) Wäre v durch Spiegelwände abgegrenzt, so würde z die Anzahl seiner Eigenschwingungen sein, die in den Frequenzbereich $\nu, \nu + d\nu$ fallen.

[5]) Siehe Beweis § 12 (52).

§ 5. „Problem III.“ Wir betrachten nun die zeitliche Schwankung, die $e(t)$ im Laufe eines Tages, d. h. also während der Hohlraum isoliert bleibt, um das Tagesmittel

$$(e(t)) = \eta \tag{7}$$

ausführt. Die mittlere quadratische Schwankung innerhalb eines solchen Tages

$$([e(t) - \eta]^2) \tag{8}$$

besitzt für verschiedene Tage noch ganz verschiedene nach Zufall wechselnde Werte. Wir fragen also nach der „mathematischen Erwartung“ der Größe (8), d. h. nach ihrem Lotteriemittelwert über viele Tage. Für sein Verhältnis zu e_0^2 erhalten wir[1]):

$$\frac{[([e(t) - \eta]^2)]}{e_0^2} = \frac{1}{z} - \frac{1}{Z}. \tag{III}$$

§ 6. Der Gegensatz der Schwankungsformel II zu der Einsteinschen. — Einstein erhält für die quadratische Schwankung des Energieinhaltes von v den Ausdruck[2]):

$$\frac{\overline{(e - e_0)^2}}{e_0^2} = \frac{1}{z} + \frac{1}{q}, \tag{IV}$$

wo

$$q = \frac{e_0}{h\nu} \tag{9}$$

(Anzahl der in e_0 enthaltenen Energiebeträge $h\nu$).

Im Falle $v \ll V$ also $q \ll Q$ verlangt die Einsteinsche Formel (IV) viel stärkere Schwankungen als (II).

Läßt man V, also auch Z und Q, ins Unendliche wachsen, so bleibt (IV) davon unberührt; die rechten Seiten von (II) und (III) dagegen konvergieren gegen

$$\frac{1}{z}, \tag{10}$$

d. h. den Wert, der auch direkt aus der Interferenz nichtquantisierter Wellen folgt[3]).

---

[1]) Beweis siehe § 11 (45). — Es ist bemerkenswert, daß die Schwankung III ihren Wert beibehält, falls man die Eigenschwingungen des Hohlraumes einer fast beliebigen Lotterie unterwirft, statt der Planckschen — (siehe Bemerkung am Schluß von § 11) —, z. B. wäre der Wert auch für klassische Statistik ($h = 0$) genau derselbe.

[2]) Auch wir würden natürlich diesen Wert statt (II) erhalten, wenn v nicht bloß gedanklich, sondern physisch durch Wände abgegrenzt würde und man seine Eigenschwingungen direkt — durch Kontakt mit schwarzem Körper — einer Plancklotterie unterwürfe. (Vgl. „Problem I“ für das volle V.)

[3]) H. A. Lorentz, Théories statistiques, Note IX.

Nur wenn v mit V zusammenfällt, also $z = Z$ und $q = Q$ wird, fallen (IV) und (II) miteinander [und mit (I)] zusammen. In diesem Falle liefert (III) den Wert Null, wie es natürlich sein muß.

§ 7. Abhängigkeit oder Unabhängigkeit der Schwankungen in verschiedenen Volumenelementen des Strahlungsfeldes (und Kristallgitters)? — Vergrößert man bei festgehaltenem V das Teilgebiet v auf das n-fache, so multiplizieren sich z, e_0 und q ebenfalls mit n, während natürlich Z, E_0 und Q unverändert bleiben. Aus (IV) sieht man, daß dabei auch $\overline{(e-e_0)^2}$ gerade n-mal größer wird, was damit zusammenhängt, daß Einstein bei der Ableitung von (IV) die Entropie und also auch die Schwankungen der verschiedenen Volumenelemente als unabhängig behandelt. — Die analogen quadratischen Schwankungen in (II) und (III) wachsen hingegen durchaus nicht porportional mit n, was deutlich zeigt, daß bei Superposition von Hohlraumschwingungen die Energieschwankungen in den einzelnen Teilen von v voneinander abhängig sind. Dabei sei noch ausdrücklich daran erinnert, daß das Teilgebiet v aus räumlich getrennten Stücken bestehen darf.

Welche von den beiden Hypothesen paßt nun besser zur Wirklichkeit — die von der Unabhängigkeit der Entropien oder die von dem Aufbau durch Superposition von Eigenschwingungen? — Es scheint, daß die zweite kaum noch gegenüber der ersten zu halten ist. Wenn man sie aber für das Strahlungsfeld aufgibt, wird man sie wohl auch für die Energieverteilungen in einem Kristallgitter fallen lassen müssen!

Rechnerische Nachträge.

§ 8. Ohne Verlust irgend eines wesentlichen Zuges können wir in unserem Problem statt der elektromagnetischen Hohlraumschwingungen zur Vereinfachung Saitenschwingungen betrachten.

$$\varrho \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = \varkappa \frac{\partial^2 s}{\partial x^2}, \tag{1}$$

$$s(0,t) = s(L,t) = 0, \tag{2}$$

$$s(t,x) = \sum_h C_h \sin(h\omega t + \tau_h) \sin h\gamma x, \tag{3}$$

$$\omega = \pi \frac{c}{L}, \tag{4}$$

$$\gamma = \frac{\pi}{L}, \tag{5}$$

$$\frac{\varrho \omega^2}{2} = \frac{\varkappa}{2} \gamma^2. \tag{6}$$

Die Energie des (eventuell aus mehreren Stücken bestehenden) Teilgebietes l [1]):

$$u(t) = \int_{(l)} dx \left\{ \frac{\varrho}{2} \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)^2 + \frac{\varkappa}{2} \left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)^2 \right\}. \tag{7}$$

Nach Einsetzen von (3) in (7) erhält man für denjenigen Teil von $u(t)$, der ins Frequenzgebiet $\nu, \nu + d\nu$ fällt:

$$e(t) = \sum_h \sum_k B_h B_k [\cos(h\omega t + \tau_h) \cos(k\omega t + \tau_k) \Phi_{hk} + \sin(h\omega t + \tau_h) \sin(k\omega t + \tau_k) \Psi_{hk}], \tag{8}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \nu \leqq h\omega \leqq \nu + d\nu \\ \nu \leqq k\omega \leqq \nu + d\nu \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$$h, k \gg 1, \tag{10}$$

$$\frac{h-k}{h+k} \ll 1, \tag{11}$$

$$B_h = \sqrt{\frac{\varrho\omega^2}{2}}\, h\, C_h = \sqrt{\frac{\varkappa\gamma^2}{2}}\, h\, C_h, \tag{12}$$

$$\Phi_{hk} = \int_{(l)} dx \sin h\gamma x \sin k\gamma x$$

$$= \tfrac{1}{2}\int_{(l)} dx \cos(h-k)\gamma x - \tfrac{1}{2}\int_{(l)} dx \cos(h+k)\gamma x, \tag{13}$$

$$\Psi_{hk} = \int_{(l)} dx \cos h\gamma x \cos k\gamma x$$

$$= \tfrac{1}{2}\int_{(l)} dx \cos(h-k)\gamma x + \tfrac{1}{2}\int_{(l)} dx \cos(h+k)\gamma x. \tag{14}$$

Falls nur die Stücke, aus denen l besteht, groß sind gegenüber den zum Frequenzgebiet (9) gehörigen Wellenlängen, so erkennt man bei Berücksichtigung von (10), (11) leicht, daß in (13) und (14) das zweite Integral völlig vernachlässigbar ist gegenüber dem ersten Integral:

$$\tfrac{1}{2}\int_{(l)} dx \cos(h-k)\gamma x = \Omega_{hx}, \tag{15}$$

also ist

$$e(t) = \sum\sum B_h B_k \cos\{(h-k)\omega t + \tau_h - \tau_k\} \cdot \Omega_{hk}. \tag{16}$$

---

[1]) Entsprechend dem Teilvolumen v in „Problem II und III".

§ 9. Die B_h und τ_h mögen nun irgend einer Lotterie[1]) unterworfen werden, von der zunächst nur bekannt sei, daß alle B_h und alle τ_h unabhängig voneinander spielen, so daß für die Lotteriemittel [ ] gilt:

$$[\cos(\tau_h - \tau_k)] = [\sin(\tau_h - \tau_k)] = 0, \tag{17}$$

$$[B_h^{\nu} B_k] = [B_h]\,[B_k] \tag{18}$$

für $h \neq k$. Ferner sei:

$$[B_h^2] = [B_k^2] = [B_l^2] = \cdots = \mathrm{II}, \tag{19}$$

$$[B_h^4] = [B_k^4] = [B_l^4] = \cdots = \mathrm{IV} \tag{20}$$

für alle $h, k, l \ldots$, die zum Frequenzbereich (9) gehören. Dann gilt[2]):

$$[e(t)] = \sum_h [B_h^2]\,\Omega_{hh} + \sum_h \sum_k{}' [B_h]\,[B_k]\,[\cos[(h-k)\,\omega t + \tau_h - \tau_k]], \tag{21}$$

also wegen (17) (18):

$$e_0 \equiv [e(t)] = \mathrm{II} \sum_h \Omega_{hh} \tag{22}$$

(unabhängig von t). Ferner ist:

$$[[e(t)]^2] = \sum_h \sum_k \sum_l \sum_m [B_h\,B_k\,B_l\,B_m]\,[\varphi(h,k)\,\varphi(l,m)]\,\Omega_{hk}\,\Omega_{lm} \tag{23}$$

wo

$$[\varphi(h,k)\cdot\varphi(l,m)] = [\cos[(h-k)\,\omega t + \tau_h - \tau_k]\cdot\cos[(l-m)\,\omega t + \tau_l - \tau_m]]; \tag{24}$$

bei festem t ist hier das Spiel von $(\tau_h - \tau_k)$ und $(\tau_l - \tau_m)$ entscheidend und wegen (17) sind alle Größen (24) Null, außer den folgenden:

$$[\varphi(h,k)\,\varphi(h,k)] = \tfrac{1}{2}, \tag{25}$$

$$[\varphi(h,k)\,\varphi(k,h)] = \tfrac{1}{2}, \tag{26}$$

$$[\varphi(h,h)\,\varphi(l,l)] = 1, \tag{27}$$

$$[\varphi(h,h)\,\varphi(h,h)] = 1. \tag{28}$$

Somit ist

$$\left.\begin{aligned}
[e[(t)]^2] = {} & \sum_h \sum_k{}' [B_h^2]\,[B_k^2]\cdot\tfrac{1}{2}\,\Omega_{hk}^2 && \text{(siehe 25)}\\
& + \sum_h \sum_k{}' [B_h^2]\,[B_k^2]\,\tfrac{1}{2}\,\Omega_{hk}^2 && \text{(siehe 26)}\\
& + \sum_h \sum_l{}' [B_h^2]\,[B_l^2]\cdot 1\cdot\Omega_{hh}\,\Omega_{ll} && \text{(siehe 27)}\\
& + \sum_h [B_h^4]\cdot 1\cdot\Omega_{hh}^2 && \text{(siehe 28)}
\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

[1]). Beschränkung auf die Planncksche Lotterie nur erst in § 12. — Beachte Bemerkung am Ende von § 11.

[2]) $\sum_h \sum_k{}'$ bedeutet Ausschließung des Gliedes $k = h$, das separat genommen wurde, weil es besondere statistische Eigenschaften hat.

oder wegen (19), (20)

$$[e[(t)]^2] = \mathrm{II}^2 \sum_h \sum_k{}' \mathfrak{Q}_{hk}^2 + \mathrm{II}^2 \sum_h \sum_l{}' \mathfrak{Q}_{hh}\mathfrak{Q}_{ll} + \mathrm{IV} \sum_h \mathfrak{Q}_{hh}^2. \quad (30)$$

Für die Zeitmittel ( ) erhält man:

$$\eta \equiv (e(t)) = \sum_h \sum_k B_h B_k \mathfrak{Q}_{hk} (\varphi(h,k)) = \sum_h B_h^2 \mathfrak{Q}_{hh}, \quad (31)$$

$$[(e(t))^2] = \sum_h \sum_k [B_h^2 B_k^2] \mathfrak{Q}_{hh}\mathfrak{Q}_{kk}$$

$$= \mathrm{II}^2 \sum_h \sum_k{}' \mathfrak{Q}_{hh}\mathfrak{Q}_{kk} + \mathrm{IV} \sum_h \mathfrak{Q}_{hh}^2. \quad (32)$$

§ 10. Nun ist aber nach (15):

$$\mathfrak{Q}_{hh} = \mathfrak{Q}_{kk} = \frac{l}{2}, \quad (33)$$

also

$$\sum_h \mathfrak{Q}_{hh} = Z\frac{l}{2}, \quad (34)$$

$$\sum_h \mathfrak{Q}_{hh}^2 = \frac{l^2}{4} Z, \quad (35)$$

$$\sum_h \sum_k{}' \mathfrak{Q}_{hh}\mathfrak{Q}_{kk} = \frac{l^2}{4} Z(Z-1), \quad (36)$$

wo Z die Anzahl der Eigenschwingungen ist, die ins Frequenzgebiet (9) fällt.

Ferner ist[1]):

$$\sum_h \sum_k{}' \mathfrak{Q}_{hx}^2 = \frac{l^2}{4} Z^2 \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{Z}\right), \quad (37)$$

wo

$$z = \frac{l}{L} Z, \quad (38)^2)$$

also:

$$e_0 \equiv [e(t)] = \frac{l}{2} \mathrm{II}\, Z, \quad (39)$$

$$[e^2] = \frac{l^2}{4} \mathrm{II}^2 \left[Z^2\left(\frac{1}{z} - \frac{1}{Z}\right) + Z^2\left(1 - \frac{1}{Z}\right)\right] + \frac{l^2}{4} \mathrm{IV}\, Z, \quad (40)^3)$$

$$[\eta^2] \equiv [(e(t))^2] = \frac{l^2}{4} \mathrm{II}^2 Z^2 \left(1 - \frac{1}{Z}\right) + \frac{l^2}{4} \mathrm{IV}\, Z. \quad (41)$$

§ 11. Zur Ableitung der quadratischen Schwankungsmittel aus diesen Formeln beachte man, daß:

$$[(e - e_0)^2] = [e^2] - e_0^2, \quad (42)$$

$$([e(t) - \eta]^2) = (e^2) - \eta^2, \quad (43)$$

$$[([e(t) - \eta]^2)] = [(e^2)] - [\eta^2] = ([e^2]) - [\eta^2] =]e^2] - [\eta^2]. \quad (44)$$

---

[1]) Beweis in § 14.

[2]) Vgl. das z in Gl. (6) § 4.

[3]) Von hier ab der Kürze halber e statt $e(t)$ geschrieben.

Dann findet man durch Einsetzen von (39, 40, 41) in (42, 44):

$$\frac{[(e-\eta)^2)]}{e_0^2} = \frac{1}{z} - \frac{1}{Z}, \tag{45}$$

$$\frac{[(e-e_0)^2]}{e_0^2} = \left(\frac{1}{z} - \frac{2}{Z}\right) + \frac{\mathrm{IV}}{\mathrm{II}^2}\frac{1}{Z}. \tag{46}$$

Man sieht: Die dem „Problem III“ (§ 5) entsprechende Schwankung (45) hat für alle Lotterien, die nur den Bedingungen (17 bis 20) des § 9 genügen, denselben Betrag. — Die dem „Problem II“ (§ 4) entsprechende Schwankung hängt noch von dem Wert ab, den die Lotterie für $\mathrm{IV}/\mathrm{II}^2$ liefert.

§ 12. Beachte nun (19, 20) in § 9 und bedenke, daß

$$\frac{\mathrm{IV}}{\mathrm{II}^2} = \frac{[B^4]}{[B^2]^2} = \frac{[\varepsilon^2]}{[\varepsilon]^2} \tag{47}$$

ist, wo ε den Energieinhalt einer im Frequenzgebiet (9), § 8, gelegenen Eigenschwingung bedeutet[1]), denn ε_h und ε_h^2 sind ja proportional zu B_h^2 und B_h^4. Für eine Planck lotterie aber ist (siehe folgenden Paragraphen):

$$\frac{[\varepsilon^2]}{[\varepsilon]^2} = e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1, \tag{48}$$

also nach (46), (47):

$$\frac{[(e-e_0)^2]}{e_0^2} = \frac{1}{z} + \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}{Z}. \tag{49}$$

Für den Energieinhalt E der ganzen Saite, soweit er ins Frequenzgebiet (9) des § 8 fällt, gilt aber

$$[E] = Z\,[\varepsilon] = Z\,\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{50}$$

Also für die Anzahl der in ihm enthaltenen Energiebeträge $h\nu$:

$$Q \equiv \frac{[E]}{h\nu} = \frac{Z}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{51}^2)$$

also nach (49)

$$\frac{[(e-e_0)^2]}{e_0^2} = \frac{1}{z} + \frac{1}{Q}. \tag{52}$$

§ 13. Ableitung der Gleichung (48). — Es ist für eine Planck lotterie:

$$[\varepsilon] = h\nu\,\frac{Q}{P}, \tag{53}$$

$$[\varepsilon^2] = (h\nu)^2\,\frac{R}{P}, \tag{54}$$

[1]) Vgl. das ε des § 3.
[2]) Vgl. das Q des § 3.

wo unter Benutzung der Abkürzung $\frac{h\nu}{kT} = \omega$

$$P = \sum_0^\infty{}_s e^{-s\omega} = \frac{1}{1-e^{-\omega}}, \tag{55}$$

$$Q = \sum_0^\infty{}_s s e^{-s\omega} = -\frac{dP}{d\omega}, \tag{56}$$

$$R = \sum_0^\infty{}_s s^2 e^{-s\omega} = \frac{d^2P}{d\omega^2}, \tag{57}$$

was nach kurzer Zwischenrechnung liefert:

$$\frac{[\varepsilon^2]}{[\varepsilon]^2} = e^\omega + 1 = e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1. \tag{58}$$

§ 14. Ableitung der Gleichung (37). — Es war nach Gleichung (15) in § 8:

$$\Omega_{h\,x]} = \tfrac{1}{2}\int_{(l)} dx \cos(h-k)\gamma x. \tag{59}$$

Falls man zwecks Approximation von den Ungleichungen (10, 11) in § 8 Gebrauch macht, sieht man[1]), daß

$$\sum_h \sum_k{}' \Omega^2_{h\,x} \cong \sum_h \sum_{-\infty}^{+\infty}{}_s{}' \Omega^2_{h,\,h+s}$$

$$= \sum_h 2 \sum_1^\infty{}_s \left(\frac{1}{2}\int_{(l)} dx \cos s\gamma x\right)^2 = \frac{Z}{2}\sum_1^\infty{}_s A_s^2, \tag{60}$$

wo

$$A_s = \int_{(l)} dx \cos s\gamma x. \tag{61}$$

Zur Auswertung der unendlichen Summe in (60) folgender Kunstgriff: Betrachte eine Funktion $f(x)$ die im Teilgebiet (l) gleich **1** sonst im Intervall $0 \leqq x \leqq L$ gleich 0 ist. Bei Fourierentwicklung dieser $f(x)$ hat man:

$$f(x) = \sum_0^\infty{}_s a_s \cos s\gamma x, \tag{62}$$

$$\int_0^L dx\,[f(x)]^2 = L a_0^2 + \frac{L}{2}\sum_1^\infty{}_s a_s^2. \tag{63}$$

---

[1]) $\sum_{-\infty}^{+\infty}{}_s{}'$ bedeutet, daß $s = 0$ weggelassen werden soll. Zur Rechtfertigung der Approximation hat man noch zu beachten, daß $\Omega^2_{h,\,h+s}$ mit wachsendem s stark abnimmt.

und es ist

$$\int_0^L dx\,[f(x)]^2 = \int_{(L)} dx \,.\, 1 = l, \tag{64}$$

$$a_0 = \frac{1}{L}\int_0^L dx\, f(x) \,.\, \cos 0\,\gamma x = \frac{l}{L}, \tag{65}$$

$$a_s = \frac{2}{L}\int_0^L dx\, f(x) \cos s\gamma x = \frac{2}{L}\int_{(L)} dx \cos s\gamma x = \frac{2}{L} A_s. \tag{66}$$

Einsetzen von (64), (65), (66) in (63) liefert

$$\sum_1^\infty A_s^2 = \frac{l^2}{2}\left(\frac{L}{l} - 1\right), \tag{67}$$

und dadurch geht (60) bei Benutzung noch von (38) über in:

$$\sum_h \sum_k{}' \, \Omega_{hx} \cong \frac{l^2}{4} Z^2 \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{Z}\right). \tag{68}$$

Leiden, August 1925.

Über die Vervollständigung der Serien im Bleibogenspektrum.

Von **H. Gieseler** und **W. Grotrian** in Potsdam.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 20. August 1925.)

Unter Benutzung einer zur Entdeckung höherer Serienglieder besonders geeigneten Lichtquelle werden die von Thorsen im Bleibogenspektrum gefundenen Serien durch einige weitere Glieder ergänzt und vervollständigt. Aus den zum Teil neu vermessenen Linien der Serien werden die Termfolgen berechnet. Es werden mehrere neue Serien gefunden, von denen zwei die zu einem Term P_0 gehörigen diffusen und scharfen Nebenserien sind, während zwei weitere als Kombinationen pf gedeutet werden und die Berechnung einer Bergmanntermfolge gestatten. Zahlreiche in der Lichtquelle gefundene neue Linien des Bleispektrums werden gemessen und in einer Tabelle zusammengestellt.

Einleitung. Die genaue Erforschung des Serienverlaufs in den Atomspektren ist deshalb von so großer Bedeutung, weil erst die Kenntnis der Serien die zahlenmäßige Berechnung der Terme gestattet, die ja als Energiewerte der stationären Zustände letzten Endes die atomtheoretisch interessierenden Größen sind. Je größer die Zahl der bekannten Serienglieder ist, um so genauer lassen sich die Termfolgen berechnen, außerdem ergeben sich gerade in der Lage der höheren Serienglieder gelegentlich Abweichungen vom normalen Verlauf, die ein besonderes atomtheoretisches Interesse beanspruchen. Bei vielen Atomspektren sind nun die Serien bereits bis zu hohen Gliedern gemessen, so daß von einer Vervollständigung derselben nichts wesentlich Neues zu erwarten ist. Bei anderen Spektren dagegen sind Serien überhaupt nicht, oder nur unvollständig bekannt. Hier ist eine Erweiterung unserer Kenntnisse sehr zu wünschen. Man kann außerdem erwarten, daß in einer Lichtquelle, die höhere Serienglieder gibt, auch andere neue Linien auftreten, die in den gewöhnlichen verwendeten Lichtquellen nicht zu erhalten sind. Es werden dies im allgemeinen Linien sein, die von relativ energiereichen stationären Zuständen des Atoms in Emission ausgehen. Von diesem Gesichtspunkt aus schien uns die Schaffung einer für den vorliegenden Zweck geeigneten Lichtquelle wünschenswert.

Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß das Auffinden höherer Serienglieder dadurch sehr erschwert wird, daß bei Verwendung der meist üblichen Lichtquellen der Intensitätsabfall mit wachsender Laufzahl so rapide ist, daß es selbst bei starker Überexposition der Platte im allgemeinen nicht gelingt, über ein bestimmtes Glied der Serie hinauszukommen.

Die Ursache dieser Erscheinung ist vom Standpunkt der Bohrschen Atomtheorie leicht einzusehen und verschiedentlich diskutiert worden. Maßgebend ist in erster Linie der Druck im Entladungsraum. Da die höheren Serienlinien Übergängen von weit außerhalb des Atoms liegenden Bahnen entsprechen, wird bei zu hohem Druck durch die störende Wirkung der benachbarten Atome oder Moleküle die Ausbildung dieser Bahnen verhindert. Man muß also, um höhere Serienglieder zu erhalten, den Druck möglichst klein wählen und infolgedessen im Vakuum und ohne Verwendung eines Zusatzgases arbeiten. Um die bei kleinem Druck unvermeidliche Schwächung der Gesamtintensität des Lichtes der Entladung möglichst zu kompensieren, wird man erstens die Anregung so stark wie möglich machen und dazu zweckmäßig eine kräftige Elektronenquelle als Kathode benutzen, zweitens die Intensität des Lichtes in der Beobachtungsrichtung dadurch zu verstärken suchen, daß man eine relativ lange leuchtende Schicht verwendet und z. B. in einer Röhre end on beobachtet. Da bei kleinen Drucken (Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} mm Hg) eine Entladung nur bei relativ hohen Spannungen möglich ist, so ist damit auch gleich Fürsorge getroffen, daß die Elektronen auf einer freien Weglänge Geschwindigkeiten erlangen, die zur Anregung der höheren Serienglieder in einem Stoß ausreichend sind. Bei Berücksichtigung dieser letzten Bedingung sieht man auch ein, daß es unbedingt erforderlich ist, im Entladungsraum alle verunreinigenden Gase, wie Fettdämpfe usw., möglichst zu beseitigen. Durch diese Überlegungen ist die Form eines zum Aufsuchen höherer Serienglieder geeigneten Entladungsrohres schon weitgehend vorgezeichnet, und es ist gerade nach diesen Gesichtspunkten von Whiddington[1]) ein Entladungsrohr konstruiert worden, mit dem er die Balmerserie leicht bis zum 20. Gliede verfolgen und damit den von R. W. Wood[2]) in seinen bekannten Experimenten mit dem 22. Gliede gehaltenen Rekord fast erreichen konnte. Auch die von Metcalfe und Venkatesachar[3]) angegebenen und von Fukuda[4]) und Takamine und Fukuda[5]), wenn auch teilweise zu anderen Zwecken benutzten Entladungsröhren entsprechen diesem Prinzip. Fukuda hat so die diffusen Triplettnebenserien des Quecksilbers bis zum 15., 17. und 18. Gliede

[1]) R. Whiddington, Phil. Mag. **46**, 605, 1923.

[2]) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 455, 1920; Phil. Mag. (6) **44**, 538, 1922.

[3]) E. P. Metcalfe und B. Venkatesachar, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 149, 1921, und (A) **105**, 520, 1924.

[4]) M. Fukuda, Japanese Journ. **3**, Nr. 4—6, 1924.

[5]) T. Takamine und M. Fukuda, Phys. Rev. **25**, 23, 1925.

verfolgen können. Wir haben nun nach den gleichen Gesichtspunkten ein Entladungsrohr konstruiert, das vor allem auch dazu geeignet sein sollte, Dämpfe von solchen Metallen zu untersuchen, die bei Temperaturen von einigen hundert Grad Dampfdrucke von mindestens der Größenordnung haben, die für den Durchgang einer Entladung erforderlich ist.

Versuchsanordnung. Die Form des von uns benutzten Entladungsrohrs ist aus Fig. 1 ersichtlich. Dasselbe besteht aus einem 1,20 m langen Rohr von 1,5 cm Durchmesser aus undurchsichtigem, durchgeschmolzenem Quarz. In den am linken Ende angebrachten Schliff kann ein Glaskörper K eingeschoben werden, der an zwei etwa 30 cm langen Nickelstangen N_1 und N_2 vorn die Glühkathode G trägt. Diese besteht aus einer Flachspirale aus Pt-Draht, die mit einem Gemisch von Oxyden[1]) belegt ist und durch einen Strom von 5 bis 6 Amp. geheizt

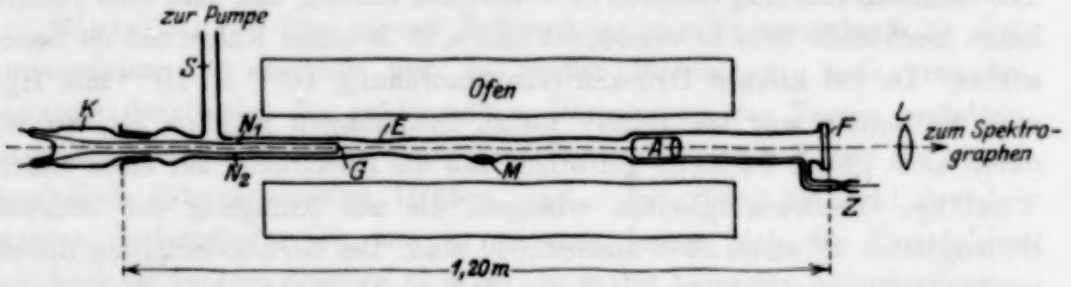


Fig. 1.

wird. Rechts von dem Glühdraht hat das Rohr eine Einschnürung E auf etwa den halben Durchmesser. In der Mitte des Rohres ist eine kleine Ausbauchung, in die das zu untersuchende Metall M im Vakuum hineindestilliert werden kann. Auf der rechten Seite erweitert sich das Rohr auf 2,5 cm Durchmesser und in dieser Erweiterung sitzt als Anode ein Hohlzylinder A aus Nickelblech; die Zuführung ist in dem Ansatzröhrchen bei Z eingekittet. Am rechten Ende hat das Rohr einen Planschliff, auf den ein Quarzfenster aufgekittet ist. Das ganze Rohr sitzt in einem elektrischen Heraeusofen von 80 cm Länge, durch den der mittlere Teil des Rohres zwischen G und A auf nahezu konstanter Temperatur gehalten werden kann. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen. Das Ansatzrohr S führt zu einer Volmerpumpe. In die Verbindungsleitung zur Pumpe ist eine Gasfalle eingeschaltet, die ebenso wie ein seitliches, mit Kokosnußkohle gefülltes Ansatzrohr mit flüssiger Luft gekühlt werden kann. Da hochgespannter Gleichstrom

[1]) Das verwendete besonders wirksame Gemisch von Oxyden wurde uns von Herrn Dr. Spanner freundlichst überlassen, wofür wir bestens danken möchten.

leider nicht zur Verfügung stand, wurde das Rohr mit unterbrochenem Gleichstrom betrieben, der von einem kräftigen Induktorium mit Wehneltunterbrecher herrührte und auf der sekundären Seite des Induktoriums durch eine Ventilröhre gleichgerichtet wurde. Parallel zum Rohre lag eine Schutzfunkenstrecke, um Überschläge zu verhindern. Die Stromstärke im Entladungsrohr betrug je nach den Versuchsbedingungen 20 bis 50 mA, die Spannung, die nicht gemessen wurde, einige tausend Volt. Besonderer Wert wurde auf möglichst vollständige Entgasung des Rohres gelegt, was sich dadurch erreichen ließ, daß, ehe der Ofen über das Rohr geschoben wurde, der mittlere Teil des Rohres und die Elektroden mit einer Gebläseflamme auf höhere Temperatur erhitzt wurde, als nachher beim Betrieb mit dem Ofen. Der Druck fremder Gase war während des Betriebs, am Mc Leod gemessen, sicher kleiner als 10^{-4} mm Hg. Den besten Beweis für die Güte des Vakuums lieferte die Erscheinung, daß die Quarzplatte F bei längeren Expositionen durch Atomstrahlen, die aus mindestens 20 cm Entfernung, wahrscheinlich aber von noch weiter entfernten Teilen des Rohres kamen, beschlug. Dieser Beschlag, der sehr störend die Expositionszeiten begrenzte, wurde bei Verwendung eines kurzes Ansatzrohres aus Quarz mit angeschmolzener Quarzplatte an Stelle des Fensters F durch Erhitzen wieder entfernt. Im extrem ultravioletten Gebiet, wo die Platte aus geschmolzenem Quarz nicht mehr verwendet werden konnte, mußte eventuell die Exposition unterbrochen, das Rohr geöffnet und die Platte gereinigt werden.

Die Temperatur des Ofens wurde so eingestellt, daß auch der Dampfdruck des zu untersuchenden Metalles in der Mitte des Rohres von der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-3} mm Hg war. Genaue Angaben sind nicht möglich, da das Metall ja von der Mitte nach beiden Seiten destilliert. Beobachtet wurde in Längssicht des Rohres, wobei durch eine Linse L im allgemeinen die Einschnürung E auf den Spalt des Spektralapparates scharf abgebildet wurde. An Spektrographen standen zur Verfügung: für das sichtbare Gebiet bis 4300 Å.-E. ein Sternspektrograph mit drei Glasprismen, für das Violett und nahe Ultraviolett bis 3600 Å.-E. ein Plangitterspektrograph, für das Ultraviolett bis 2100 ein Quarzspektrograph von Steinheil[1]), für das extreme Ultraviolett ein kleiner Quarzspektrograph von Fuess. Für das letztere Spektralgebiet benutzten wir teils

[1]) Dieser Spektrograph ist derselbe, den wir auch bei früheren Untersuchungen verwendet haben und der uns auch weiterhin von Herrn Prof. Herzog in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt wurde. Wir möchten hierfür unseren Dank wiederholen.

mit Öl sensibilisierte Platten, teils Schumannplatten von Hilger. Die Ausmessung der Platten geschah mit einem kleinen Abbeschen Komparator. Als Vergleichspektrum diente entweder das Fe-Bogenspektrum oder die Funkenspektren von Al und Cu.

Vorversuche. Um die vorstehend beschriebene Apparatur auf ihre Eignung für die Entdeckung höherer Serienglieder zu prüfen, haben wir zunächst ein Element untersucht, dessen Seriensystem weitgehend erforscht ist und dessen Serien bis zu relativ hohen Gliedern bekannt sind. Als solches schien uns Thallium besonders geeignet, vor allem im Hinblick auf die beiden Nebenserien $2p_1 - ms$ und $2p_1 - md_i$, deren Grenze bei $\lambda = 2410{,}57$ Å.-E liegt, so daß die höheren Serienglieder in ein Spektralgebiet fallen, das mit dem Quarzspektrographen bequem zu erreichen ist und in dem dieser doch schon eine so große Dispersion hat, daß auch höhere Serienglieder bequem getrennt erscheinen. Wir haben an diesen beiden Serien die für das Herauskommen höherer Serienglieder günstigsten Bedingungen ausprobiert. Es gelang dabei, die bis zum Gliede $m = 14$ bekannte Serie $2p_1 - ms$ um 5 Glieder, die bis zum Gliede $m = 15$ bekannte Serie $2p_1 - md_i$ um 10 Glieder zu erweitern. Wir geben in der folgenden Tabelle 1 die Wellenlängen der neuen Linien[1]).

Tabelle 1.

$\nu = 2p_1 - ms.$		$\nu = 2p_1 - md.$			
m	λ in intern. Å.-E.	m	λ in intern. Å.-E.	m	λ in intern. Å.-E.
15	2438,15	16	2435,90	21	2425,3
16	2434,84	17	2433,05	22	2424,0
17	2432,12	18	2430,62	23	2422,8
18	2429,84	19	2428,51	24	2421,8
19	2427,8	20	2426,8	25	2421,0

Auch die im Sichtbaren auslaufende Hauptserie $2s - mp_i$ haben wir drei Glieder weiter verfolgen können, als bisher bekannt sind. Die Durchmusterung der Platten nach sonstigen neuen Linien führte nur zur Auffindung einiger bisher unbekannter Linien, die aber nicht mit dem bekannten Serienschema in Zusammenhang gebracht oder etwa als Linien des zu erwartenden Quartettsystems gedeutet werden konnten.

Das Bleibogenspektrum. Als nächstes zu untersuchendes Element haben wir Blei gewählt.

[1]) Die Wellenlängen der bekannten Linien entnahmen wir dem Report von A. Fowler. Wir haben aber die Zählung der Laufzahlen m für die Serie $2p_1 - ms$ mit $m = 2$, für die Serie $2p_1 - md$ mit $m = 3$ begonnen.

Über das Bogenspektrum des Bleiatoms liegen eine Reihe von Untersuchungen vor, die in einer kürzlich erschienenen Arbeit von H. Sponer[1]) zusammengestellt sind, so daß wir bezüglich der vollständigen Literatur auf diese Arbeit verweisen können. Serien sind im Bleibogenspektrum zuerst von Thorsen[2]) gefunden und von Mc Lennan, Young und Mc Lay[3]) erweitert worden. Diese Serien geben schon ein deutliches Bild von der Struktur des Bleispektrums und gestatten auch eine Berechnung der Absolutwerte der Terme. Da aber die Meßgenauigkeit bei Thorsen und McLennan vor allem bei den höheren Seriengliedern nicht sehr groß ist und andererseits die Analyse des Spektrums in vieler Hinsicht noch ergänzungsbedürftig erscheint, so haben wir mit unserer Lichtquelle eine neue Untersuchung dieses Spektrums durchgeführt und glauben damit auch einen Fortschritt erzielt zu haben, wenn es auch noch keineswegs gelungen ist, über alle Fragen dieses komplizierten und merkwürdigen Spektrums Aufschluß zu geben.

Unsere Aufnahmen wurden bei Ofentemperaturen von 600 bis 700° gemacht. Sie zeigen die Thorsenschen Serien sehr deutlich und es war möglich, dieselben um einige Glieder zu vervollständigen. Wir haben diese Linien, abgesehen von den Linien, die schon von Klein mit großer Sorgfalt und Genauigkeit gemessen sind, neu gemessen und die Terme neu berechnet.

Ehe wir auf Einzelheiten eingehen, müssen wir die Frage der Bezeichnungen klarstellen. Es gibt da zunächst die Bezeichnungen von Thorsen, denen zufolge die vier Grundterme der Thorsenschen Serien mit wachsender Größe mit p_1, p_2, p_3 und p_4 bezeichnet werden. Sponer[4]) hat nun neuerdings unter Berücksichtigung der im Spektrum auftretenden Kombinationen diesen p-Termen, wie auch den s- und d-Termen innere Quantenzahlen zugeordnet und diese dem Vorschlag von Sommerfeld entsprechend als Indizes zur Bezeichnung der Terme verwendet. Da wir diese Zuordnung für einen Fortschritt und im wesentlichen für richtig halten, schließen wir uns dieser Bezeichnung an und ersetzen also die Symbole p_1, p_2, p_3 und p_4 durch P_2, p_2, p_1 und p_0. Für die d-Terme stimmen die Thorsenschen Indizes mit den inneren Quantenzahlen überein, mit Ausnahme des ersten Gliedes $3\,d_i$. Sponer glaubt auch dem

---

[1]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **32**, 19, 1925.

[2]) V. Thorsen, Naturwissensch. **11**, 78, 1923 u nd**12**,705, 1924.

[3]) J. C. McLennan, J. F. T. Young und A. B. McLay, Trans. Roy. Soc. Canada **18**, 77, 1924.

[4]) H. Sponer, l. c.

Term $4d_3$ entgegen der Thorsenschen Bezeichnung die innere Quantenzahl $j = 2$ zuordnen zu müssen wegen des Vorhandenseins der Linie $\lambda = 2257{,}52$ ($\nu = 44284$), die als Kombination $2p_1 - 4d_3$ gedeutet wird. Wir halten diese Linie aber für eine „verbotene" Linie, da ihre Intensität[1]) sehr gering ist gegenüber den beiden entsprechenden „erlaubten" Linien $\lambda = 2411{,}74$ ($\nu = 2p_2 - 4d_3$) und $\lambda = 3262{,}353$ ($\nu = 2P_2 - 4d_3$), und ordnen somit auch dem Term $4d_3$ die innere Quantenzahl $j = 3$ zu. Was nun die Terme $3d_i$ betrifft, so stimmen wir mit Sponer darin überein, daß hier eine partielle Vertauschung der Terme vorliegt, in der Weise, daß $3d_1$ in der Bezeichnung nach Thorsen die innere Quantenzahl $j = 3$ zuzuordnen und also als $3d_3$ in der neuen Bezeichnung anzusehen ist und daß $3d_2$ (alte Bezeichnung) die innere Quantenzahl $j = 1$ zuzuordnen und also als $3d_1$ (neue Bezeichnung) zu betrachten ist. Dagegen halten wir es im Gegensatz zu Sponer für richtiger, den Term $3d_3$ (alte Bezeichnung), dem auch Sponer die innere Quantenzahl $j = 2$ zuordnet, als den Term $3d_2$ (neue Bezeichnung) anzusehen. Es bleibt dann lediglich die Bedeutung des Terms $3d'_2$ (alte Bezeichnung) ungeklärt, bei dem die Zuordnung einer inneren Quantenzahl sowieso nicht eindeutig möglich ist. Eine absolut sichere Entscheidung zwischen den verschiedenen Möglichkeiten läßt sich vorläufig wohl noch nicht treffen.

Die Thorsenschen Serien. In den Tabellen 2 bis 5 sind die Thorsenschen Serien nochmals zusammengestellt. In jeder einzelnen Tabelle sind die Serien zusammengefaßt, die als Kombinationen verschiedener Grundterme mit derselben Termfolge auftreten, also Tabelle 2 für die Termfolge ms, Tabelle 3 für md_1, Tabelle 4 für md_2 und Tabelle 5 für md_3. In vertikalen Reihen stehen untereinander die Wellenlängen in Luft in internationalen Å.-E. und die Frequenzen ν_{vac} der Serienlinien, deren Grenzterm in der obersten Zeile angegeben ist. Hinter den Wellenlängen sind in Klammern die roh geschätzten Intensitäten angegeben. In der vorletzten Vertikalreihe stehen die Termwerte der entsprechenden Termfolge. Wir haben diese Termfolgen nach einer Rydbergschen oder Ritzschen Formel zu berechnen versucht und dabei gefunden, daß die Folge ms sich durch eine Rydbergsche, die Folgen md_1 und md_2 durch eine Ritzsche Formel gut darstellen lassen. Die Formel und die zugehörigen Konstanten sind unter jeder Tabelle an-

[1]) In der Tabelle der Bleilinien der Arbeit von Kayser und Runge, Ann. d. Phys. **52**, 98, 1894, sind die Intensitäten der Linien 2257 und 2247 vertauscht.

Tabelle 2.

m	p_0 59821	p_1 52004	p_2 49173	P_2 38365	ms beob.	ms ber.
2	2 833,071 (6) 35 285,69	3 639,583 (6) 27 467,98	4 057,826 (5) 24 636,80	7 228,974 (4) 13 829,44	24 536	23 300
3	2 053,35 (3) 48 685,25	2 446,196 (4) 40 867,30	2 628,293 (4) 38 036,87	3 671,506 (3) 27 229,10	11 136	10 919
4	1 868,2 53 513	2 187,89 (2) 45 690,9	2 332,423 (4) 42 859,97	3 118,917 (3) 32 052,65	6 313	6 310
5	1 794,1 55 720	2 086,89 (2) 47 902,8	2 218,08 (3) 45 070,8	2 917,70 (2) 34 263,6	4 103	4 105
6	1 756,1 56 944	2 035,29 (1) 49 116,6	2 159,56 (3) 46 288,4	*2 817,42 (1) 35 483,0	2 883	2 882
7	1 733,5 57 686	2 004,57 (1) 49 869,8	2 125,29 (2) 47 037,6	*2 759,28 (0) 36 230,7	2 134	2 134
8	1 718,7 58 184	—	2 103,32 (1) 47 528,7	*2 722,52 (0) 36 719,9	1 644	1 644

$$ms = \frac{R_{Pb}}{(m+s)^2}; \quad R_{Pb} = 109\,737{,}5; \quad s = 0{,}170\,23.$$

Tabelle 3.

m	p_0 59821	p_1 52004	p_2 49173	P_2 38365	md_1 beob.	md_1 ber.
3	2 170,00 (6) 46 066,8	2 613,678 (3) 38 249,16	—	4 062,149 (4) 24 610,50	13 754	12 571
4	1 904,6 52 504	2 237,427 (3) 44 679,95	2 388,809 (4) 41 849,10	3 220,544 (3) 31 041,60	7 323	7 275
5	1 812,6 55 157	2 111,76 (3) 47 336,8	*2 246,12 (3) 44 505,4	2 966,50 (2) 33 700,9	4 666	4 656
6	1 766,8 56 599	2 049,09 (2) 48 786,4	2 175,565 (3) 45 946,02	2 844,52 (1—2) 35 145,0	3 219	3 219
7	1 740,2 57 464	2 013,41 (1) 49,650,9	2 135,21 (2) 46 819,1	2 776,01 (1) 36 012,3	2 353	2 353
8	1 723,1 58 038	—	*2 110,02 (1) 47 378,3	2 733,69 ($^1/_2$) 36 569,9	1 794	1 793
9	1 711,9 58 414	—	*2 093,08 (1) 47 761,2	*2 705,41 ($^1/_2$) 36 952,0	1 412	1 411
10	—	—	—	*2 685,74 (0) 37,222,7	1 142	1 139
11	—	—	—	*2 671,21 (0) 37 425,1	940	938

$$md_1 = \frac{R_{Pb}}{[m+d_1+\delta_1\,(md_1)]^2}; \qquad d_1 = -0{,}196\,74, \quad \delta_1 = 11 \cdot 10^{-6}.$$

gegeben und außerdem ist in der letzten Vertikalzeile der nach dieser Formel berechnete Termwert angegeben. Die Termfolge md_3 läßt sich nicht durch eine Ritzsche Formel darstellen. Wir geben daher in Tabelle 5

Tabelle 4.

m	p_1 52004	p_2 49173	p_3 38365	$m d_2$ beob.	$m d_2$ ber.
3	2 657,105 (3) 37 624,22	2 873,324 (4) 34 793,06	4 168,045 (3) 23 985,30	14 380	12 915
4	2 246,891 (3) 44 491,38	2 399,598 (3) 41 660,72	3 240,195 (2) 30 853,59	7 512	7 430
5	2 115,04 (3) 47 263,4	2 249,84 (1) 44 433,8	2 973,00 (1) 33 626,6	4 739,5	4 739,4
6	2 050,87 (2) 48 744,1	*2 177,43 (0) 45 911,4	2 847,78 (1) 35 104,6	3 261	3 262
7	2 014,46 (1) 49 625,1	—	2 778,05 (0) 35 985,9	2 379	2 379
8	—	—	*2 734,85 (0) 36 554,4	1 811	1 811

$$m d_2 = \frac{R_{Pb}}{[m + d_2 + \delta_2 (m d_2)]^2}; \qquad d_2 = -0{,}233\,22, \qquad \delta_2 = 10{,}3 \cdot 10^{-6}.$$

Tabelle 5.

m	p_2 49173	p_3 38365	$m d_3$	μ
3	2 802,009 (5) 35 678,24	4 019,644 (3) 24 870,97	13 494,5	− 0,148 24
4	2 411,742 (4) 41 451,58	3 262,353 (2) 30 644,08	7 721	− 0,230 02
5	2 253,94 (3) 44 352,7	2 980,162 (2) 33 545,3	4 820	− 0,228 53
6	2 179,10 (2) 45 876,2	2 850,75 (2) 35 068,1	3 297	− 0,230 70
7	2 137,28 (1) 46 773,8	2 779,58 (1) 35 966,0	2 399	− 0,236 67
8	Nicht getrennt v. 2 111,76	2 736,02 (1) 36 538,6	1 826	− 0,247 80
9	*2 094,40 (0) 47 731,1	2 707,63 (1) 36 921,8	1 442	− 0,276 46
10	2 081,85 (0) 48 019,0	*2 686,68 (1) 37 209,6	1 155	− 0,252 70
11	—	*2 672,38 (0) ? 37 408,6	956	− 0,286 1

in der letzten Vertikalzeile die Quantendefekte μ entsprechend der Formel $m d_3 = \frac{R}{(m + \mu)^2}$. Man sieht, daß μ weder konstant ist noch sich mit wachsendem m stetig einem bestimmten Grenzwert nähert. Die Abweichungen sind wesentlich größer, als daß sie durch Meßfehler erklärt werden könnten. In den Tabellen sind die von uns neu gefundenen

Linien mit einem Stern gekennzeichnet. Die Thorsenschen Serien sind dadurch nur um wenige Glieder vermehrt worden. Auf einer Platte, bei der wir mit etwas größerer Spaltbreite und Öffnung des Spektrographen arbeiteten, haben wir noch Andeutungen eines weiteren Gliedes für jede der Serien, doch ließen die Linien sich nicht mehr messen. Der Intensitätsabfall innerhalb der Serien bleibt also auch bei den von uns gewählten Entladungsbedingungen fast derselbe wie bei Thorsen, der wohl mit etwas höheren Drucken gearbeitet hat. Man möchte damit wohl an dem Nutzen der von uns verwendeten Lichtquelle zweifeln, wenn nicht die weiteren von uns erhaltenen Resultate zeigten, daß doch noch mancherlei Neues aus unseren Aufnahmen herauszuholen ist.

Ehe wir hierauf eingehen, möchten wir noch aufmerksam machen auf den verschiedenen Intensitätsabfall innerhalb der Thorsenschen diffusen Nebenserien. Bei den Serien $2P_2 - md_i$ und $2p_2 - md_i$, in denen die Kombinationen mit allen drei d-Termen auftreten, bilden für ein bestimmtes m die von md_1, md_2 und md_3 ausgehenden Übergänge eine charakteristische Gruppe von drei benachbarten Linien in der Weise, daß für $m > 3$ die von md_3 ausgehende Linie die langwelligste, die von md_1 ausgehende die kurzwelligste ist und die von md_2 ausgehende dazwischen liegt. Für $m = 4$ ist die kurzwelligste Linie $\lambda = 3221$ $(P_2 - 4d_1)$ bei weitem die stärkste, die langwelligste $\lambda = 3262$ $(P_2 - 4d_3)$ ist wesentlich schwächer und die dazwischen liegende Linie $\lambda = 3240$ $(P_2 - md_2)$ ist noch etwas schwächer als diese. Bei $m = 5$ ist das Intensitätsverhältnis qualitativ noch dasselbe, doch ist quantitativ der Unterschied zwischen den Intensitäten der drei Linien viel geringer geworden. Bei $m = 6$ sind die beiden äußeren Linien nahezu gleich intensiv und die mittlere Linie nur wenig schwächer als diese. Von $m = 7$ ab nimmt die Intensität der mittleren Linie rapide ab, so daß sie sich überhaupt nur bis $m = 8$ einwandfrei verfolgen läßt, gleichzeitig beginnt das Intensitätsverhältnis der beiden anderen Linien sich in der Weise zu verschieben, daß nun die langwelligste Komponente allmählich relativ zur kurzwelligsten immer stärker wird. Auch bei den zu dem Grundterm p_2 gehörigen Serienlinien zeigen sie ein ähnliches Verhalten. Hier ist die Intensitätsabnahme der mittleren Linie noch rapider und der Wechsel der Intensitäten zwischen den äußeren Komponenten vollzieht sich noch rascher. Man kann hieraus schließen, daß diese Serien nicht Triplettserien der gewöhnlichen Art etwa wie die der Erdalkalien sind, da dann das Intensitätsverhältnis innerhalb einer Liniengruppe von m unabhängig sein sollte.

Neue Serien. Wir kommen nun zu den neuen Ergebnissen, die wir unseren Aufnahmen entnehmen können. Bei der Durchsicht der zu dem Grundterm p_2 gehörigen Thorsenschen Serien zeigte sich, daß bei den höheren Gliedern auf der langwelligen Seite der Linien der scharfen Nebenserie $p_2 - ms$ stets je eine Linie lag, deren Gesamtheit auch eine Serie mit der Grenze p_2 zu bilden schien. Die Messung der Wellenlängen und die Berechnung der zugehörigen Terme ergab, daß es sich hier um eine Serie handelt, die von $m = 4$ bis $m = 9$ verfolgt werden konnte. Auch die Kombinationen der neuen Termfolge mit P_2 ließen sich — mit Ausnahme des Gliedes $m = 4$ — bis $m = 8$ verfolgen, wobei allerdings das Glied $m = 7$ mit der starken Tl-Linie $\lambda = 2767{,}87$ zusammenfällt, die auf unseren Aufnahmen infolge der früheren Benutzung des Rohres mit Tl stets zu beobachten war. In Tabelle 6 sind diese beiden Serien zusammengestellt. Die Berechnung der neuen Termfolge ergibt nun, daß dieselbe sehr nahezu wasserstoffähnlich ist und für die Glieder von $m = 6$ bis $m = 9$ durch eine Ritzsche Formel mit sehr kleinen Korrektionsgliedern dargestellt werden kann. Aus diesem Verhalten der Folge: Beginn mit $m = 4$ und wasserstoffähnlicher Charakter schließen wir, daß es sich um eine Bergmanntermfolge und bei den Serien also um eine Kombination p_2 bzw. $P_2 - mf$ handelt. Derartige Serien sind zwar nach dem Auswahlprinzip für azimutale Quantenzahlen verboten, doch sind gerade diese Kombinationen schon mehrfach in den Spektren gefunden worden. Da diese Bergmanntermfolge nur mit p_2 und P_2 kombiniert, kommen wir dazu, ihr die innere Quantenzahl $j = 3$

Tabelle 6.

m	p_2 49173	P_2 38365	mf_3 beob.	mf_3 ber.
4	* 2368,68 (2) 42204,8	—	6968	6824
5	* 2233,22 (2) 44764,6	* 2944,13 (2) 33956,0	4408,5	4399
6	* 2167,98 (1) 46111,4	* 2831,68 (1) 35304,4	3061,5	3061,8
7	* 2130,52 (1) 46922,1	Nicht getrennt v. Tl 2767,87	2251	2251
8	* 2106,85 (0) 47449,1	* 2728,40 (0) 36640,8	1724	1724
9	* 2090,90 (0) 47811,0	—	1362	1362

$$mf_3 = \frac{R}{[m + f_3 + \varphi_3(mf_3)]^2}; \qquad f_3 = -0{,}03173, \quad \varphi_3 = 6 \cdot 10^{-7}.$$

zuzuordnen. Linien, die als Kombinationen anderer f-Termfolgen mit den Grundtermen zu deuten wären, haben wir bisher nicht gefunden. Gestützt wird unsere Behauptung, daß es sich hier um eine f-Termfolge handelt, dadurch, daß sich nunmehr die sehr starke von Randall[1]) gemessene ultrarote Linie $\lambda = 15315{,}6$, $\nu = 6527{,}54\,\mathrm{cm}^{-1}$ als erstes Glied der richtigen Bergmannserie $3d_3 - 4f_3$ deuten läßt. Die aus der Kombinationsbeziehung berechnete Frequenz ist genau $\nu = 6527\,\mathrm{cm}^{-}$ Das Glied $m = 5$ dieser Bergmannserie ist unter den bisher gemessenen ultraroten Linien nicht vorhanden, was nicht als schwerwiegender Einwand gelten kann, da bisher wohl nur die allerstärksten ultraroten Linien beobachtet sind. Die noch höheren Glieder der Serie fallen in ein Spektralgebiet, in dem bisher überhaupt noch keine Messungen vorliegen. Man könnte auch daran denken, die starke ultrarote Linie $\lambda = 14744{,}4$, $\nu = 6780{,}46\,\mathrm{cm}^{-1}$ als $3d_1 - 4f_3$ zu deuten. Als berechnete Frequenz ergibt sich $6786\,\mathrm{cm}^{-1}$, also eine Abweichung, die wesentlich größer ist als bei $\lambda = 15315{,}6$. Außerdem würde diese Linie dem Auswahlprinzip für die inneren Quantenzahlen widersprechen.

Da die Termfolge mf mit großer Genauigkeit wasserstoffähnlich ist und sich die einzelnen Glieder von $m = 6$ an mit großer Genauigkeit durch die angegebene Formel darstellen lassen, ist die Serie $p_2 - mf$ zur Berechnung der Seriengrenze besonders geeignet. Wir haben diese Serie deshalb zur Festlegung der Absolutwerte sämtlicher Terme benutzt und kommen dabei zu Werten, die um $12\,\mathrm{cm}^{-1}$ größer sind als die von Mc Lennan berechneten Zahlen. Diese Werte sind durchweg in unseren Tabellen eingesetzt.

Weiterhin zeigten unsere Platten in der Gegend von 3400 Linien, die ihrem Aussehen nach als höhere Glieder von zwei nach derselben Grenze zulaufenden Serien aufgefaßt werden mußten. Die Messung der Wellenlängen und Berechnung der Serien ergab, daß es sich hier um die Kombinationen der schon bekannten Termfolgen ms und md_1 mit einem neuen Grundterm handeln müsse. Die Berechnung des Grundtermes ergab den Wert $30355\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dieser stimmt auf das beste überein mit dem Werte eines Termes, für den die zu seiner Festlegung erforderliche Kombinationsbeziehung schon von Saunders[2]) gegeben worden ist. Von diesem Term vermutet Sponer, daß es sich um den fünften p-Term handelt, der in Analogie zum Sn-Spektrum zu erwarten ist und dem

[1]) Randall, Astrophys. Journ. **34**, 1, 1911.
[2]) F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **43**, 240, 1916.

die innere Quantenzahl $j = 0$ zuzuordnen wäre. Diese Erwartung wird nun durch die neuen Serien weitgehend bestätigt. Wir wollen diesen Term ebenso wie den entsprechenden Term beim Sn-Spektrum mit P_0 bezeichnen und geben in Tabelle 7 die Wellenlängen und Frequenzen der von uns zum größten Teil neu gefundenen Linien der beiden Serien $P_0 - ms$ und $P_0 - md_1$. Mit den beiden anderen d-Termfolgen kombiniert P_0 nicht, was die Zuordnung der inneren Quantenzahl $j = 0$ sicherstellt. Die Serien ließen sich bis $m = 12$ bzw. $m = 13$ verfolgen, also weiter als die Thorsenschen Serien, so daß dadurch die Termfolgen ms und md_1 noch um einige Glieder vermehrt werden. Diese neuen beobachteten Terme stimmen mit den aus den Formeln berechneten Werten, wie Tabelle 7 zeigt, gut überein. Die Glieder $m = 6$ und $m = 7$ fallen zum Teil mit ganz starken Pb-Linien so nahe zusammen, daß sie mit unseren Hilfsmitteln von diesen nicht getrennt werden konnten. Bei der Serie $P_0 - ms$ fällt das erste Glied ins Ultrarote. Eine Linie ist dort nicht beobachtet.

Tabelle 7. $P_0 = 30355\,\mathrm{cm}^{-1}$.

m	$P_0 - ms$	ms beob.	ms ber.	$P_0 - md_1$	md_1 beob.	md_1 ber.
2	—	—	23 300			
3	5201,467 (3) 19219,85	11 135	11 136	—	—	12 571
4	4157,826 (5) 24044,41	6 311	6 313	4340,432 (2) 23032,48	7323	7 275
5	3807,80* (2) 26254,5	4 100	4 103	3890,24* (2) 25698,1	4657	4 656
6	Nicht getrennt v. 3639,583	—	2 882*	Nicht getrennt v. 3683,471	—	3 219
7	3542,53* (2) 28220,4	2 135	2 134	Nicht getrennt v. 3572,737	—	2 353
8	3481,82* (2) 28712,4	1 643	1 644	3500,21* (2) 28561,6	1793	1 793
9	3441,35* (1) 29050,1	1 305	1 305	3453,83* (2) 28945,1	1410	1 411
10	3412,56* (1) 29295,1	1 060	1 061	3421,64* (1) 29217,4	1138	1 139
11	3391,50* (0) 29477,0	878	879	3398,39* (1) 29417,3	938	938
12	3375,79* (0) 29614,3	741	741	3381,02* (0) 29568,4	787	787
13	—	—	—	3367,59* (0) 29686,4	669	668

Tabelle 8.

Int.	λ_{Luft} intern. Å.-E.	ν_{Vakuum}	Int.	λ_{Luft} intern. Å.-E.	ν_{Vakuum}
1	5163,67	19 361,8	4	3075,95 Zn?	32 500,9
4	5108,52	19 569,7	0	3072,07 Zn?	32 541,9
6	5090,69	19 638,6	1	3067,61 Bi?	32 589,2
1	5077,32	19 690,0	3	3016,61	33 140,1
1	5043,57	19 821,7	1	2967,83 Ag?	33 684,9
2	4980,96	20 070,8	2	2948,72	33 903,1
1	4810,71	20 781,2	0	2852,15	35 051,0
3	4723,74	21 163,7	1	2719,83	36 756,2
4	4720,17	21 179,7	2—3	2717,60	36 786,3
1	4718,66	21 186,5	3	2660,91	37 570,0
0	4685,23	21 337,7	0	2659,20	37 594,1
0	4680,62	21 358,7	1	2658,94	37 597,8
0	4676,68	21 376,7	1	2655,15	37 651,5
3	4664,86	21 430,9	5	2653,24	37 678,5
4	4646,68	21 514,2	1	2652,08	37 695,0
3	4618,26	21 647,1	4	2651,07	37 709,4
1	4607,77	21 696,4	6	2649,74	37 728,4
4	4602,52	21 721,2	1	2646,83	37 769,9
0 u.	4582,9	21 814	4	2645,26	37 792,3
0 u.	4579,6	21 830	2	2644,58	37 802,0
2	4533,92	22 049,8	3	2641,80	37 841,8
2	4525,25	22 092,1	3	2640,24	37 864,2
3	4515,01	22 142,2	0 u.	2639,66	37 872,5
5	4501,42	22 209,0	0 u.	2638,44	37 890,0
1	4481,10	22 309,7	4	2637,79	37 899,3
3	4449,32	22 469,1	1	2636,00	37 925,0
2	4399,16	22 725,2	4	2634,46	37 947,2
1	4326,46	23 107,1	0	2632,37	37 977,3
1	4324,08	23 119,8	2	2631,55	37 989,2
0	4162,44	24 017,6	1	2210,77	45 219,0
1	4152,81	24 073,3	1	2154,11	46 408,2
0	4116,15	24 287,7	3	2138,62	46 744,5
1	4110,72	24 319,8	0	2118,77	47 182,3
2	4094,51	24 416,1	3	2110,02	47 377,8
1	4090,19	24 441,9	2	2087,37	47 891,9
2	4089,15	24 448,0	0	2066,43	48 377,1
2	3785,83	26 406,8	1	2061,82	48 485,3
3	3175,81	31 478,9	2	2060,52	48 515,8
2	3137,69	31 861,4	0	2052,50	48 705,4

Bei der Serie $P_0 - m d_1$ ist das erste Glied, das eine starke Linie bei $\lambda = 6022{,}1$ Å.-E. ergeben müßte, sicher nicht vorhanden. Es ist dies eine Eigentümlichkeit des Pb-Spektrums, die auch in dem Fehlen der Linie $2p_2 - m d_1$ und der Linie $2p_2 - 4f_3$ zum Ausdruck kommt und übrigens ähnlich auch im Neonspektrum beobachtet worden ist.

Jedenfalls ist durch diese Serien die Existenz des fünften p-Termes mit $j = 0$ sichergestellt, der nach den theoretischen Überlegungen von

Pauli[1]) und den an Pauli und Heisenberg[2]) anknüpfenden Arbeiten von Goudsmit[3]) und Hund[4]) zu erwarten war.

Neue Linien. Außer diesen Linien, deren Einordnung in Serien vorstehend gegeben ist, haben wir auf unseren Platten noch eine große Zahl zum Teil recht starker Linien gefunden, die in den bisher vorliegenden Wellenlängentabellen nicht enthalten sind. Nach sorgfältiger Prüfung, ob es sich nicht um Linien von Verunreinigungen handele, von denen besonders Hg und Tl in Frage kommen, geben wir in Tabelle 8 die Intensitäten, Wellenlängen und Frequenzen dieser neuen Linien. Die Intensitäten in dieser Tabelle sind dabei so gewählt, daß den stärksten dieser neuen Linien die Intensität 6 zugeordnet ist. Nach diesem Maßstabe würde den stärksten Linien des Pb-Spektrums etwa die Intensität 10 entsprechen.

Wir glauben, daß es sich bei diesen neuen Linien im allgemeinen nicht um Funkenlinien, sondern um solche Linien des neutralen Atoms handelt, die Übergängen von energiereichen Zuständen des Atoms entsprechen. Auf die Deutung wenigstens einzelner Gruppen dieser Linien hoffen wir bald zurückkommen zu können.

Die Durchführung der vorstehenden Untersuchungen wurde ermöglicht durch Geldmittel, die der Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft bewilligt hat, wofür wir auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank sagen möchten.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, 20. August 1925.

---

[1]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.
[2]) W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925.
[3]) S. Goudsmit, ebenda **32**, 794, 1925.
[4]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.

Anregung von Spektren des Wasserstoffs durch Elektronenstoß.

Von **P. M. S. Blackett** und **J. Franck** in Göttingen.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. September 1925.)

Es werden Experimente beschrieben, die zeigen, daß Elektronen, die eine genügende kinetische Energie besitzen, in einem Elementarakt normale Wasserstoffmoleküle in ein normales und ein angeregtes Atom dissoziieren können. Die Dopplerbreite der Balmerlinien, die auf diese Weise angeregt werden, ist größer als die Dopplerbreite bei Anregung von freien Atomen. Dieser Effekt ist hervorgerufen durch die Relativenergie, mit der die Atome der dissoziierenden Moleküle auseinanderfahren. Es werden theoretische Betrachtungen angestellt über den Dissoziationsprozeß, die gleichzeitig Anhaltspunkte zum Verständnis eines kontinuierlichen Wasserstoffspektrums bieten können.

I. Einleitung. Während eine größere Zahl von Arbeiten über Ionisation von Wasserstoffmolekülen durch Elektronenstoß es wahrscheinlich zu machen schienen, daß bei der niedrigsten Ionisierungsstufe dieses Moleküls ein Zerfall in ein Atom, ein Atomion und ein Elektron einträte, haben Smyth, sowie Kallmann und Knipping[1]) durch Untersuchung über die Werte von e/m der gebildeten Ionen gezeigt, daß hierbei ein Molekülion und ein freies Elektron entsteht. Es müssen daher die Fragen über die Art der Anregung von Atomspektren im Entladungsrohr noch einmal diskutiert werden, da bekanntermaßen Molekül- und Atomspektren nebeneinander mit von den Entladungsbedingungen abhängigen relativen Intensitäten auftreten. Man hat zur Erklärung des Auftretens der Atomspektra die Entscheidung zwischen vier verschiedenen Möglichkeiten zu treffen[2]).

1. Ein Molekül kann durch den Stoß eines Elektrons in einem Elementarakt in ein normales und ein angeregtes Atom zerlegt werden.

2. Ein Molekül wird durch den Stoß eines Elektrons angeregt und kann bei Zusammenstößen mit anderen Molekülen — die Zusammenstöße müssen während der Dauer des Anregungszustandes stattfinden — durch

---

[1]) Smyth, Proc. Roy. Soc. **105**, 116, 1923; Kallmann und Knipping, Naturwissensch. **10**, 1014, 1922.

[2]) Daß in obigen Betrachtungen prinzipiell nur von Anregungsleuchten der Atome oder Moleküle und nicht von einem Wiedervereinigungsleuchten von Ionen mit Elektronen die Rede ist, mag seine Begründung darin finden, daß eine große Zahl von Erfahrungen erwiesen hat, daß für die Leuchtprozesse im gewöhnlichen Entladungsrohr nur das Anregungsleuchten eine Rolle spielt.

einen besonderen Stoß zweiter Art in ein normales und ein angeregtes Atom zerfallen[1]).

3. Unter der Einwirkung der Entladung können normale freie Atome im Entladungsrohr entstehen, die durch den Stoß von Elektronen angeregt werden[2]).

4. Zur Bildung von angeregten Atomen spielen neben einfachen Elektronenstößen noch Strahlungsabsorption, Stoß positiver Ionen, bzw. Mehrfachstöße von Elektronen eine Rolle[3]).

Aus den in der Literatur vorliegenden Experimenten läßt sich über das Auftreten dieser Prozesse folgendes sagen:

Prozeß 4 spielt bei all den Versuchen keine Rolle, bei denen mit kleinen Stromdichten gearbeitet und die Mitwirkung positiver Ionen vermieden ist. Das ist z. B. bei den Untersuchungen mit Elektronenstrahlen bei Gehrcke und Seeliger[4]) sowie bei Hughes[5]) geschehen, die trotzdem das Wasserstoffatomspektrum beobachten konnten. Näher müssen wir uns mit der unter 3 angegebenen Möglichkeit befassen, da hier eine Zahl wichtiger neuer Experimente vorliegt, die das Auftreten dieses Prozesses unter bestimmten Bedingungen sicherstellen. Die Bildung von freien Atomen unter der Einwirkung der Entladung wird durch vielerlei Ursachen bedingt. Hier mag die Tatsache genügen, daß z. B. durch das chemische Verhalten des von einer elektrischen Entladung durchströmten Wasserstoffgases die Bildung freier Atome nachgewiesen ist. Die Frage, ob das Auftreten der Atomspektren im Entladungsrohr durch Anregung dieser freien Atome hervorgerufen ist, hängt nur von der Lebensdauer dieser freien Atome unter den gewählten Bedingungen ab. R. W. Wood und Bonhoeffer[6]) haben neuerdings gezeigt, daß Wasserstoff in atomarer Form bei nicht zu hohen Drucken längere Zeit bestehen kann, wenn man die katalytische Rückbildung der Atome zu Molekülen an den Gefäßwänden (Langmuir)[7]) sowie an Metalloberflächen vermeidet. Der Grund liegt darin, daß offenbar zur Bildung der Moleküle im Gasraum ein so-

---

[1]) V. v. Keussler, ZS. f. Phys. **14**, 19, 1923; J. Franck, ebenda **11**, 155, 1922.

[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 538, 1922; Proc. Roy. Soc. **102**, 1, 1922; Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924.]

[3]) Literatur über Niederspannungsbogen s. z. B. Duffendack, Phys. Rev. **23**, 107, 1924.

[4]) E. Gehrcke und R. Seeliger, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 335, 1912; R. Seeliger, Phys. ZS. **22**, 610, 1921.

[5]) Hughes, Phys. Rev. **21**, 292, 1923.

[6]) R. W. Wood, l. c., Bonhoeffer, l. c.

[7]) I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1145, 1916, Nr. 6.

genannter Dreierstoß gehört, der bei niedrigen Drucken sehr selten ist. Man sieht daher, daß es unmöglich ist nachzuweisen, ob die unter 1 und 2 genannten Möglichkeiten über Anregung von Atomspektren vorkommen, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaßregeln anwendet, um eine Anhäufung freier normaler Atome im Entladungsrohr zu vermeiden. Da keine Untersuchungen bisher vorliegen, bei denen das mit Sicherheit geschehen ist, so haben wir hierüber neue Versuche angestellt. Sie haben gezeigt, daß es in der Tat oft vorkommt, daß ein Wasserstoffmolekül durch einen Elektronenstoß in einem Elementarakt in ein normales und ein angeregtes Atom zerlegt wird (Prozeß 1). Ob auch eine Zerlegung des angeregten Moleküls in ein angeregtes Atom und ein normales Atom bei Zusammenstößen mit einem anderen Molekül vorkommt, läßt sich aus dieser Arbeit nicht entnehmen. Jedoch sollte dieser Prozeß unter geeigneten Bedingungen nicht unmöglich sein.

II. Experimenteller Teil. Die Durchführung der Versuche besteht in einem Vergleich der Intensität des Balmerlinienspektrums (gewählt wurden die Linien H_α und H_β) mit der Intensität bestimmter Linien des Vielliniespektrums. Die Bedingungen waren so gewählt, daß die Prozesse 2 bis 4 ausgeschlossen waren und nur die Zerlegung des Moleküls und gleichzeitige Anregung eines Atoms (bzw. beider Atome) in einem Akte übrigblieb.

Benutzt wurde ein Rohr in der Art, wie es G. Hertz[1]) zur optischen Bestimmung der Anregungsstufen von Atomen verwandt hat. Als Elektronenquelle wurde eine oxydbedeckte Platinfolie benutzt. Die Stärke des Elektronenstromes betrug 5 bis 10 Milliampere. Die beschleunigende Spannung der Elektronen wurde zwischen 30 und 100 Volt variiert. Die Lichtanregung konnte in einem von Metallelektroden abgeschlossenen feldfreien Raum beobachtet werden. Die Wasserstoffdrucke wurden zwischen 0,001 und 1 mm Hg variiert. Das Gefäß wurde zur Reinigung unter dauerndem Pumpen erhitzt und dann der Wasserstoff durch ein Palladiumrohr hineingelassen; bei niedrigen Drucken wurde mit langsam strömendem Gas gearbeitet. Spektroskopisch ließen sich keine Verunreinigungen bei der allerdings nicht sehr großen Dispersion des verwandten Spektrometers nachweisen. Besonders wurde Quecksilberdampf durch eine Hg-Falle vermieden. Daß der Druck von Restgasen, bzw. der Dampfdruck kleiner als 10^{-4} mm war, wurde durch Untersuchungen über die Ionisation der Restgase nachgewiesen.

---

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **22**, 18, 1924.

Unter diesen Bedingungen ließ sich zeigen, daß sekundäre Wirkungen, wie sie unter 4 genannt sind, ausgeschlossen waren; denn man beobachtete das Licht, das vom scharf begrenzten Elektronenstrahl im feldfreien Raum ausgesandt wurde. In manchen Fällen wurden zwei oder drei parallel laufende Elektronenstrahlen benutzt. Durch geeignete Wahl des Druckes ließ sich hiermit gleichzeitig ausschließen, daß die unter 2 genannte Zerlegung angeregter Moleküle bei Zusammenstößen mit anderen Molekülen eine Rolle spielte. Wenn nur instabile Anregungen des Moleküls vorkommen würden, müßte schon bei $^1/_{100}$ mm die Intensität der Balmerlinien nahezu auf Null herabgesunken sein, da bei diesen Drucken die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen schon 500 mal größer geworden ist als die mittlere Lebensdauer der Anregungszustände[1]). Es zeigte sich dagegen, daß die Intensität der Balmerlinien im Vergleich zu den Linien des Viellinienspektrums auch bei den niedrigsten Drucken unverändert blieb. Würden wir die Annahme machen wollen, daß die Lebensdauer von Anregungzuständen etwa durch das Auftreten metastabiler Zustände ungeheuer vergrößert sei, so könnten Moleküle in dem von Kathodenstrahlen durchschossenen engen Kanal in den metastabilen Zustand versetzt werden und nach Durchlaufen der molekularen Weglänge bei Zusammenstößen in normale und angeregte Atome zerfallen. Dann sollte aber, um nur ein Beispiel zu geben, bei $^7/_{1000}$ mm der Querschnitt des leuchtenden Strahles 6 mm breiter sein als der des Elektronenstrahles, da die freie Weglänge der angeregten Moleküle mindestens diesen Wert hat. Das völlige Ausbleiben dieses Effektes beweist die Unmöglichkeit, durch eine solche Annahme die Beobachtungen zu erklären.

Es bleibt übrig nachzuweisen, daß die Balmerlinien nicht durch Anregung freier Atome zustande kommen, die auf irgend eine Weise im Entladungsrohr gebildet werden und sich in der Elektronenbahn befinden. Aus einer Überschlagsrechnung ergibt sich, daß unter Zugrundelegung der beim Experiment vorliegenden Verhältnisse für ein Atom die Zeit zwischen zwei Elektronenstößen, die eine Anregung ergeben können, eine halbe Sekunde beträgt. In dieser Zeit könnte ein freies Atom etwa 1000 Zusammenstöße mit den Metallelektroden machen. Da nach Langmuir[2]) fast jeder Stoß eine Absorption an der Metallfläche mit darauffolgender Rekombination der Atome[3]) zum Molekül zur Folge haben müßte, so ist eine Anregung freier Atome in diesem Falle sehr unwahr-

[1]) W. Wien, Ann. d. Phys. **13**, 483, 1924.
[2]) I. Langmuir, l. c.
[3]) R. W. Wood, l. c.

scheinlich. Zur Vorsicht wurde die Wahrscheinlichkeit der Absorption noch wesentlich durch Verkupferung der Glaswände des Rohres gesteigert. Außerdem wurde das Rohr in flüssige Luft getaucht, was die Absorption der H-Atome selbst an vergifteten Teilen der Wand verstärkt. Auch hierdurch wurde die relative Intensität der Balmerlinien im Verhältnis zu den Linien des Viellinienspektrums nicht geändert. Schließlich wurden Versuche im stark strömenden Gas gemacht. Sie ließen sich durch die sehr rasch arbeitende Metall-Gaedepumpe ausführen. Es ergab sich auch hier kein Unterschied in der Intensität der Balmerlinien, wenn man mit ruhendem Gas oder einem Gasstrom arbeitete, der 10 m pro Sekunde Geschwindigkeit hatte. Da somit in diesen Versuchen alle Möglichkeiten der Anregung der H-Atomlinien außer dem im Prozeß 1 angenommenen ausgeschlossen sind, so scheint uns die Zerlegung eines Moleküls in ein angeregtes (oder zwei) und ein normales Atom in einem Akte sichergestellt.

Die gleiche Versuchsanordnung wurde weiterhin benutzt, um etwas über die Entstehungsweise des bekannten kontinuierlichen Wasserstoffspektrums zu erfahren, das neben dem Viellinienspektrum und dem Atomspektrum im Wasserstoff auftritt und bisher noch nicht eindeutig zugeordnet werden konnte. Es zeigte sich bei Versuchen, die den oben ausgeführten vollkommen entsprechen, daß auch dieses Spektrum durch den Stoß von Elektronen auf normale Moleküle in einem Akt angeregt wird. Als Beweis genügt es anzuführen, daß unter Bedingungen, bei denen freie Atome durch die obenerwähnten Mittel ausgeschlossen waren, das Spektrum deutlich in Erscheinung trat. Ferner ergab sich, daß bei Drucken, bei denen die freie Weglänge der angeregten Moleküle wesentlich größer war als der Durchmesser des Elektronenstromes, die Emission des kontinuierlichen Spektrums nur auf den Durchmesser des Elektronenstromes beschränkt war. Wir gehen auf weitere Folgerungen hieraus weiter unten ein.

III. Beobachtungen über die Feinstruktur der Balmerlinien. Die Balmerlinienemission, die durch Anregung freier Atome entsteht, ergibt, wie auch verschiedentlich experimentell bewiesen ist, Linien, deren Dopplerbreite nur durch die Temperaturbewegung der Atome hervorgerufen ist. Im Gegensatz hierzu müssen die Balmerlinien, die auf die oben geschilderte Weise von Atomen emittiert werden, die durch Anregung von Molekülen entstehen, eine anomale Dopplerverbreiterung zeigen. Bei ihnen wird sich die Temperaturbewegung der Moleküle hinzuaddieren zu der Geschwindigkeit der auseinanderfahrenden Atome. Aus

dieser Überlegung heraus werden Experimente über die Struktur der Balmerlinien bei Anregung unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Mit einem gewöhnlichen Elektronenrohr, wie es bei den obigen Versuchen gebraucht wurde, erhält man nicht genügende Intensität, um mit der zu untersuchenden notwendigen großen Dispersion, z. B. mit einem Stufengitter, die Balmerlinien bequem untersuchen zu können. Es ist aber erlaubt, statt dessen ein Entladungsrohr zu benutzen, da man die Bedingungen leicht so wählen kann, daß die beobachteten Balmerlinien entweder nur durch Anregung von Atomen oder praktisch nur durch Anregung von Molekülen entstehen. In ersterem Falle braucht man, wie Wood gezeigt hat, nur mit Rohren zu arbeiten, bei denen durch Verunreinigungen die Wandkatalyse gehindert ist und die Elektroden weit entfernt von der Beobachtungsstelle sind. In diesem Falle treten praktisch nur die Atomlinien auf. Die Gesamtfarbe der Entladung ist durch Vorwiegen der Emission von H_α rot gefärbt. Die Halbwertbreite der Spektrallinien entspricht in diesem roten Zustand, wie insbesondere von Gehrcke und Lau[1]), sowie von Merton[2]), Oldenburg[3]) usw. gezeigt wurde, einer normalen Dopplerverbreiterung, wobei die Temperatur etwas höher ist als die der Umgebung. Will man dagegen die Moleküle anregen, so muß man zur schnellen Entfernung der Atome die Wandkatalyse gerade sehr verstärken. Gehrcke und Lau erreichten das besonders gut durch schwache Versilberung der Gefäßwände. Jedoch wirkt auch, wie aus Arbeiten von Paschen und Back[4]) und Merton[5]) hervorgeht, die Benutzung von ganz reinem Wasserstoff in ganz gleichem Sinne, da in diesem Falle jede Vergiftung der Glaswände fehlt. Man beobachtet dann die Balmerlinien viel schwächer im Vergleich zur Stärke des Viellinienspektrums. Die Entladung sieht jetzt weiß aus. Paschen und Merton haben ebenfalls unter diesen Bedingungen die Feinstruktur von H_α und H_β studiert und eine von ihnen unerklärte Verbreiterung gefunden, die eine völlige Verwaschung der Feinstruktur hervorruft. Diese Erscheinungen sind durch unsere oben beschriebenen Resultate erklärbar, jedoch bleibt die Möglichkeit bestehen, daß die Verwaschung der Struktur im weißen Zustand durch Druckeinflüsse oder direkten Starkeffekt hervorgerufen sein könnte. Wir haben daher diese Versuche unter Bedingungen

---

[1]) E. Gehrcke und Lau, Ann. d. Phys. **64**, 388, 1922.
[2]) Merton, Proc. Roy. Soc. **97**, 304, 1920.
[3]) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. **67**, 253, 1923.
[4]) F. Paschen und Back, Ann. d. Phys. **39**, 897, 1912.
[5]) Merton, l. c.

wiederholt, bei denen diese Einflüsse nicht zur Deutung der Beobachtungen herangezogen werden können. Um mit möglichst kurzen Expositionszeiten bei Anwendung der großen Dispersion eines Stufengitters (große Hilgertype) auskommen zu können, wurde mit Rohren im roten Zustand festgestellt, wie weit man mit der Stromdichte gehen konnte und welche Drucke benutzt werden durften, bevor eine Störung durch Starkeffekt eintrat. Es zeigte sich, daß bei Verwendung von Gleichstrom bis zu Stromdichten von 60 Milliampere pro Quadratmillimeter und mit Drucken von 0,05 bis 2 mm gearbeitet werden konnte, ohne daß eine merkliche Störung auftrat. Die Feinstruktur von H_α war vollkommen deutlich sichtbar. Wurde das Rohr mit flüssiger Luft gekühlt, so wurden entsprechend der geringeren Temperatur die Linien schärfer und die Struktur noch schöner. Dabei konnte die Lichtstärke so gesteigert werden, daß eine gut exponierte Photographie in sieben Sekunden erhalten werden konnte. Die Halbwertsbreite wurde unter Zugrundelegung von photometrischen Messungen mit dem Kochschen Photometer[1]) geschätzt und war etwas breiter als die von Gehrcke und Lau bei gleicher Temperatur. Anwendung von kondensierter Entladung, bei der die momentane Stromdichte mindestens 100 mal größer war, ergab starke Verbreiterung und völlige Vernichtung der Feinstruktur. Verwendete man in gleicher Weise Rohre mit der weißen Entladung, so waren bei gleichen und kleineren Stromdichten (4 Milliampere pro Quadratmillimeter) nur bei der Temperatur der flüssigen Luft Andeutungen der Feinstruktur erkennbar. Die Linien waren viel breiter als bei rotem Rohr gleicher Temperatur.

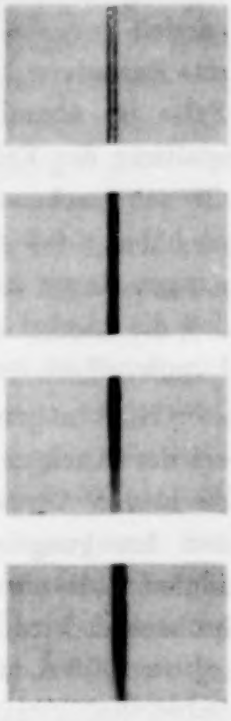


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt als Beispiel einige Spektrogramme von H_α, und zwar handelt es sich um Aufnahmen mit folgenden Versuchsbedingungen:

1. Rotes Rohr bei der Temperatur der flüssigen Luft.
2. Rotes Rohr bei Zimmertemperatur.
3. Weißes Rohr bei Temperatur der flüssigen Luft. (Druck von 0,9 mm.)
4. Weißes Rohr bei Temperatur der flüssigen Luft. (Druck von 0,06 mm.)

[1]) Wir haben für die Erlaubnis, die Platten photometrieren zu dürfen, den Herren Kollegen Koch und Minkowski in Hamburg bestens zu danken.

Eine weitere hier nicht reproduzierte Aufnahme ist durch Projektion des Lichtes eines weißen und eines roten Rohres auf verschiedenen Stellen des Spaltes gleichzeitig gewonnen worden. Sie zeigt, daß keine irgendwie feststellbare Verschiebung der Wellenlängen der Komponenten von H_α bei den verschiedenen Anregungsarten nachzuweisen ist. Ein solcher Effekt wäre zu erwarten, wenn die Verbreiterung der Linien im weißen Zustand nicht durch einen Dopplereffekt, sondern durch gegenseitige Störung der Atome des zerfallenden Moleküls hervorgerufen wäre. Bei partiell vergifteten Wänden gelingt es, an diesen Stellen des Rohres eine rote Entladung zu erhalten, während das übrige Rohr weiß ist. In diesem Falle ist überall dort, wo die Entladung rot ist, auch eine gute Aufspaltung der Feinstruktur nachzuweisen, während an den weißen Stellen die verwaschene Struktur beobachtet wird. Wir glauben somit gezeigt zu haben, daß die Emission der Balmerlinien je nach Wahl der Bedingungen durch Anregung von Atomen oder Molekülen erfolgen kann, und daß die hierbei auftretenden Spektrallinien sich durch ihren verschiedenen Dopplereffekt unterscheiden.

Eine nähere Untersuchung der Größe des anomalen Dopplereffekts bei der Anregung von Molekülen erlaubt es, die Relativenergie, mit der die beiden Atome des Moleküls auseinanderfahren, in Abhängigkeit von den Anregungsbedingungen festzustellen. Nennen wir die Breite der Linien, wie sie bei der Anregung von Atomen bei Zimmertemperatur beobachtet wird, Δ_a, so ergibt sich bei der Temperatur der flüssigen Luft $\Delta_a = 0{,}03$ Å und bei Zimmertemperatur zu 0,06 Å[1]). Die Breite der Balmerlinien bei Molekülanregung bezeichnen wir mit Δ_m. Dann finden wir bei jeder Temperatur $\Delta_m > \Delta_a$. Es zeigt sich ferner, daß bei höherem Druck Δ_m kleiner ist als bei niedrigem. Man wird es als sehr wahrscheinlich bezeichnen dürfen, daß diese Druckabhängigkeit hervorgerufen wird durch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen vom Druck. Hoher Druck im Entladungsrohr ergibt langsame Elektronen, niedriger Druck schnelle Elektronen. Diese plausible Annahme wird übrigens durch Vergleich der spektralen Intensitätsverteilung im Entladungsrohr mit der im Elektronenrohr auftretenden sehr gut gestützt. Darüber hinaus erlaubt dieser Vergleich auch eine Schätzung der mittleren Elektronenenergie W, die im Entladungsrohr die Anregung bewirkt. Die folgende Tabelle zeigt die Abschätzung der Größenordnung

---

[1]) Die theoretischen Werte für Δ_a bei der Temperatur der flüssigen Luft bzw. bei Zimmertemperatur sind ungefähr 0,02 und 0,04 Å.

der Druck- und Temperaturabhängigkeit von Δ_m. Sie wurde ermittelt aus der Güte der Auflösung der Feinstruktur, da diese einen Vergleich der Verbreiterung der Komponenten mit dem Abstand derselben zuläßt. Wenn eine völlige Verschmelzung der Komponenten eintritt, läßt sich naturgemäß nur eine untere Grenze von Δ_m angeben.

Werte von Δ_m.

	$p = 0{,}06$ mm $W = 40$ Volt	$p = 1$ mm $W = 15$ Volt
Zimmertemperatur	$\Delta_m = 0{,}12$ Å	$\Delta_m = 0{,}08$ Å
Temperatur der flüssigen Luft:	$\Delta_m = 0{,}12$ Å	$\Delta_m = 0{,}07$ Å

Der anomale Dopplereffekt, der die Breite Δ_m ergibt, ist durch zwei Faktoren bedingt. Der eine ist gegeben durch die mittlere Schwerpunktsbewegung der Atome des zerfallenden Moleküls. Dieser Anteil ist temperaturabhängig. Der andere Faktor wird gebildet durch die Geschwindigkeit des ausstrahlenden Atoms relativ zum Systemschwerpunkt. Dieser Teil sollte temperaturunabhängig sein[1]), aber abhängig von der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen. Das Absinken des Wertes von Δ_m bei Erniedrigung der Temperatur, wie es bei einem Druck von 1 mm festgestellt wurde, ist in Übereinstimmung mit den Zahlenwerten, die man aus der Molekulargeschwindigkeit berechnen kann. Das Fehlen eines analogen Ganges bei dem Druck von 0,06 mm ist dadurch hervorgerufen, daß wegen des wesentlich größeren temperaturunabhängigen Anteils des Dopplereffekts die Feinstruktur auch bei Anwendung von flüssiger Luft schon fast ganz verschwunden ist. Aus der größten beobachteten Halbwertsbreite läßt sich die Größe der Relativenergie berechnen, mit der die beiden Atome des Moleküls auseinanderfahren. Sie ergibt sich gleich derjenigen, die ein Elektron, das ungefähr 0,6 Volt[2]) durchfallen hat, besitzt. Ferner sind Andeutungen dafür vorhanden, daß die kurzwelligere Komponente stärker verbreitet ist als die langwellige, woraus zu schließen

[1]) Bis auf den Anteil, der von der Rotationsenergie des Moleküls abhängig sein könnte. Die insgesamt sich ergebende Intensitätsverteilung der Spektrallinie wird naturgemäß nicht einer normalen Glockenkurve entsprechen.

[2]) Die mittlere Energie eines H-Atoms bei 300° absolut ist etwa $^1/_{38}$ Volt, was einem Wert von $\Delta_\alpha = 0{,}04$ Å entspricht. Die beobachtete Breite von 0,12 Å entspricht also der dreifachen Geschwindigkeit und der neunfachen kinetischen Energie. Da die beiden sich trennenden Atome die gleiche Energie besitzen, so ist die gesamte kinetische Relativenergie $^{18}/_{38}$ Volt $= 0{,}6$ Volt.

ist, daß die Relativenergie der sich trennenden Atome größer ist, wenn die kurzwellige Komponente emittiert wird.

IV. Theoretische Betrachtung. Um über den Prozeß der Dissoziation unter gleichzeitiger Anregung eines Atoms etwas aussagen zu können, müssen wir uns ein Bild des Anfangs- und des Endzustandes machen. Der Anfangszustand ist ein normales Wasserstoffmolekül. Wir wissen über seinen Bau sehr wenig. Jedoch kann es wohl als sicher angesehen werden, daß es nicht aus zwei einfach aneinander gelagerten Atomen besteht. Hiergegen spricht schon die Kleinheit des Kernabstandes der 0,5 Å[1]) beträgt, also praktisch gleich ist dem Abstand des Elektrons vom Kern im Atom. Die beiden Elektronen würden dann von beiden Kernen gleich weit entfernt sein, so daß man an eine Zuordnung eines bestimmten Elektrons an einen bestimmten Kern nicht zu denken hat. Um ein Bild zu benutzen, auf dessen Einzelheiten es nicht genau ankommt, mag man etwa ein Modell annehmen, das demjenigen des normalen Parheliums nachgebildet ist. Ein solches Modell würde aus zwei Kernen und zwei sich gegenseitig kreuzenden Elektronenbahnen bestehen. Die normale Anregung eines solchen Moleküls, die zur Aussendung des Viellinienspektrums Anlaß gibt, gehört dann zur gleichen Bahntype der Elektronen. Wenn die Anregung stärker wird, so wird die Bindung durch das äußere Elektron immer schwächer. Aus Abschätzungen, sowie aus Analogien zum Heliumspektrum hat man zu erwarten, daß der Beitrag, den das äußere Elektron zur Bindung liefert, schon in der dreiquantigen Kreisbahn praktisch zu vernachlässigen ist. Das System der Kerne und des inneren Elektrons muß daher schon dann von sich aus stabil sein, wenn das äußere Elektron im dreiquantigen Zustande sich befindet. Im Grenzfalle geht es in das Molekülion über, das sich ja auch nach den experimentellen Untersuchungen von Smyth und Kallmann[2]) [sowie nach den theoretischen von Pauli[3]) und Nissen[4])] als stabil erwiesen hat. Der Übergang durch Elektronenstoß vom normalen Molekül zum angeregten und normalen Atom muß dann von ganz anderer Art sein. Wir müssen hier einen Übergang zu anderen Bahntypen der Elektronen annehmen, da in diesem Fall bei Hebung eines Elektrons auf eine dreiquantige Bahn kein stabiles Molekül entsteht, sondern die beiden Atome mit je einem Elektron sich voneinander trennen. Das bedeutet aber, daß

[1]) Reiche, Ann. d. Phys. **58**, 682, 1919.
[2]) Smyth, l. c. Kallmann, l. c.
[3]) W. Pauli, Ann. d. Phys. **68**, 177, 1923.
[4]) K. F. Niessen, Physica **2**, 345, 1922.

für das innere Elektron jetzt im Gegensatz zu dem oben geschilderten Fall ein Bahntypus vorliegen muß, der die beiden Kerne nicht aneinander zu binden vermag und der bei adiabatischer Trennung der Kerne in die einquantige Wasserstoffatombahn übergeht, die um einen der beiden Kerne herumführt. Die Bahntype des im dreiquantigen Zustand befindlichen Elektrons muß ebenso der Bedingung genügen, daß sie bei adiabatischer Trennung der Kerne in eine normale dreiquantige Bahnform übergeht [1]).

Machen wir die Annahme, daß der Übergang in diese Elektronenquantenzustände so schnell erfolgt, daß die Kerne sich noch in der alten Gleichgewichtslage im Abstande ε voneinander befinden, den sie im normalen Molekül hatten, so werden die Kerne eine potentielle Energie aufeinander erhalten, die sie bei der Trennung der Atome in kinetische Energie umsetzen. Gleichzeitig sind die Elektronenbahnen stark gestört. Die Relativenergie der sich trennenden Atome R ist dann gleich der potentiellen Energie $E_p(\varepsilon)$ der Kerne aufeinander minus der Störungsenergie $S_{n\,k}(\varepsilon)$, die bei der adiabatischen Überführung in die ungestörten Quantenbahnen verbraucht wird. In Wirklichkeit wird der Elektronenquantenübergang nicht unendlich schnell erfolgen, sondern eine Zeit verbrauchen, die von der Umlaufdauer der zu quantelnden Perioden, also von n und k abhängig ist. Daher werden die Kerne während der Quantisierung auch nicht völlig am gleichen Ort bleiben, so daß der Abstand ε_q, den die Kerne nach der Vollendung der Quantisierung haben, ebenfalls eine Funktion von n und k ist. Es ist also

$$R = E_p(\varepsilon_q) - S_{n\,k}(\varepsilon_q).$$

R wird ferner von der Dauer des Elektronenstoßes abhängen. Während eines länger dauernden Stoßes (langsame anregende Elektronen) haben die Kerne Zeit, sich in einen größeren Abstand ε_q zu begeben, während in der Zeitdauer eines kurzen Stoßes (schnelle stoßende Elektronen) sich der Abstand der Kerne nicht wesentlich ändern wird. In der Tat liegt die beobachtete Abhängigkeit von R von der Elektronengeschwindigkeit — $R = 0{,}6$ Volt bei Anregung mit 40 Volt Elektronen und $R = 0{,}3$ Volt bei Anregung mit 15 Volt Elektronen — im erwarteten Sinne. Auch die geringere Verbreiterung der langwelligen Komponente von H_α entspricht

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: In einer uns unterdessen zugänglich gewordenen neuen Arbeit von Smyth (Phys. Rev. **25**, 452, 1925) über die Stoßprodukte bei der Ionisation von Wasserstoff werden Beobachtungen beschrieben, die unseres Ermessens sehr dafür sprechen, daß auch bei einem streifenden Zusammenstoß eines genügend schnellen Wasserstoffmolekülions mit einem Molekül ein Übergang der Elektronenbahn des Molekülions in eine andere Bahntype erfolgen kann, die eine adiabatische Trennung der Kerne bewirkt.

der erwarteten Abhängigkeit von R von den Werten n und k. Jedoch ist weder die Beobachtung noch die theoretische Überlegung präzis genug, um hier direkte Vergleiche zuzulassen. Für abnehmende Werte von n und k wird $Snk(z)$ immer größer, so daß R kleiner wird. Es scheint daher möglich, daß bei Anregung von niederquantigen Bahnen (etwa eines Atoms in einer 2_1- oder 2_2-Bahn neben einem anderen Atom, das sich in einer 1_1-Bahn befindet) R negativ werden kann. In diesem Falle ist natürlich eine Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom nicht möglich. Obgleich ein solches System energetisch stabil wäre, ist es vermutlich dynamisch instabil wie das alte Bohrsche Modell des H_2^+-Ions. Dann würde nur eine Dissoziation in zwei normale Atome übrigbleiben. Die hier auftauchende Frage ist jedoch, wie der Überschuß der Energie in diesem Falle verwandt werden könnte. Das naheliegendste ist, an eine Aufteilung zwischen Translationsenergie und Strahlung zu denken. In diesem Falle ist ein kontinuierliches Spektrum zu erwarten, das vom fernen Ultraviolett sich bis zu langen Wellenlängen hin erstreckt und das etwa anstatt eines oder der beiden ersten Glieder der Lymanserie auftritt, wenn Moleküle durch Elektronen entsprechender Geschwindigkeit getroffen werden und dissoziieren. Dieses Spektrum sollte genau wie die Emission der Balmerlinien in einem Elementarakte angeregt werden können. In der Tat hat das obenerwähnte kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs alle die verlangten Eigenschaften. Neben der in dieser Arbeit gefundenen Anregbarkeit in einem Elementarakte hat es, wie Horton und Davies[1]) sowie Gehrcke und Lau[1]) gezeigt haben, die Eigenschaft, durch etwas langsamere Elektronen angeregt zu werden als die Atomlinien. Trotzdem möchten wir der Vermutung, daß das Spektrum sich auf die angegebene Weise erklärt, nur mit aller Reserve Ausdruck geben. Die bisher vorgeschlagenen Erklärungsversuche werden jedenfalls nicht den vorliegenden experimentellen Resultaten und den in unserer Arbeit hinzugekommenen gerecht.

Zusammenfassung. 1. Es werden Experimente beschrieben, die zeigen, daß ein Elektronenstoß ein Wasserstoffmolekül in ein normales und ein angeregtes Atom zerlegen kann, und ferner, daß auch das kontinuierliche Wasserstoffspektrum (das nicht mit der Seriengrenze zusammenhängt) durch einen Elementarakt angeregt wird.

---

[1]) F. Horton und A. Davies, Phil. Mag. **46**, 872, 1923, sowie Gehrcke und Lau, Berl. Ber. 1923, Nr. 24, S. 242 und Schüler und Wolff, ZS. f. Phys. **33**, 1, 1925; Lau, Ann. d. Phys. 1925; Hopfield und Leessen, Phys. Rev. **25**, 716, 1925.

2. Es wird der Dopplereffekt von H_α bei Anregung von freien Atomen mit dem bei Anregung und gleichzeitiger Dissoziation von Molekülen entstehenden verglichen. Im letzteren Falle ist der Dopplereffekt immer wesentlich größer, was hervorgerufen ist durch die Relativgeschwindigkeit der sich trennenden Atome.

3. Es werden theoretische Vorstellungen über Dissoziationsprozesse entwickelt, die auf der Annahme beruhen, daß die Trennung der Atome durch die Abstoßung der Kerne erfolgt, während gleichzeitig Arbeit zu leisten ist, um die gestörten Quantenbahnen der Atome adiabatisch in die Bahnen freier Atome zu überführen. Es wird darauf hingewiesen, daß vielleicht eine Dissoziation in ein normales Atom und eines, das sich in einem der niedrigeren Quantenzustände befindet, nicht vorkommt. An die Stelle dieses Prozesses tritt vielleicht eine Dissoziation in normale Atome und die Emission des erwähnten kontinuierlichen Spektrums.

Göttingen, Zweites Physik. Institut d. Universität, August 1925.

Zur Mechanik der Elektronen und Lichtquanten.

Von **K. Schaposchnikow** und **W. S. Fedoroff** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 31. August 1925.)

Es wird hier das Theorem bewiesen, daß die Masse m des materiellen Punktes nicht gleichzeitig von der Geschwindigkeit und explizite abhängig von der Zeit sein kann. Daher werden alle Fälle von Bewegungen folgendermaßen erschöpft: 1. $m = m(v)$, 2. $m = m(t)$, 3. $m = \text{const}$. Der erste Fall ist charakteristisch für die Bewegung der Elektronen, der zweite Fall für die Bewegungen der Lichtquanten mit Grenzgeschwindigkeit, der dritte Fall für die der Lichtquanten mit Untergrenzgeschwindigkeit. Dieser letzte Fall wird hier näher betrachtet. Es wird die Anschauung begründet, die schon früher von einem der Verfasser ausgesprochen wurde, daß man die Energie des Lichtquantes natürlicherweise als Summe zweier Summanden auffassen kann. Von diesen entspricht der eine der elektrischen Energie, der andere der magnetischen.

In unserer unlängst veröffentlichten Arbeit[1]) versuchten wir zu beweisen, daß durch die Verallgemeinerung der Prinzipe der klassischen Mechanik die Bewegung der Elektronen und die der Lichtquanten zu beschreiben möglich ist. Als Ausgangspunkt dient das zweite Prinzip der Newtonschen Mechanik:

$$\frac{d\,m\,v}{d\,t} = F \tag{1}$$

und der Satz von der Erhaltung der Energie:

$$d\,E = F\,v\,d\,t. \tag{2}$$

Wir betrachteten den allgemeinen Fall, daß die Masse m des materiellen Punktes die Funktion der Geschwindigkeit und explizite der Zeit t ist, d. h.:

$$m = m(v, t). \tag{3}$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt:

$$d\,E = v^2\,d\,m + m\,v\,d\,v. \tag{4}$$

Wenn wir ferner annehmen, daß die Masse und die Energie des materiellen Punktes durch die folgende Reihe:

$$\begin{aligned} m &= m_0(1 + b_1 v^2 + b_2 v^4 + \ldots) \\ E &= m\,f(v) = m(a_0 + a_1 v^2 + a_2 v^4 + \ldots) \end{aligned} \tag{5}$$

gegeben sind, erhalten wir durch Substitution von E und m in Gleichung (4):

$$E = m_0\,(a_0 + \tfrac{1}{2} v^2 + \tfrac{3}{4} b_1 v^4 + \tfrac{5}{6} b_2 v^6 + \ldots). \tag{6}$$

[1]) K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, ZS. f. Phys. **32**, 664, 1925.

Ferner stellten wir die Notwendigkeit der Existenz einer Grenzgeschwindigkeit fest, welche als die kleinste positive Wurzel der Gleichung:

$$F(v) \equiv f(v) - v^2 = 0 \tag{7}$$

bestimmt wird, wo die Funktion $f(v)$ durch die Reihe (5) definiert ist.

Wir beweisen jetzt einen für die Entwicklung unserer Theorie wesentlichen Satz, daß die Masse des materiellen Punktes nicht gleichzeitig von der Geschwindigkeit und explizite abhängig von der Zeit sein kann, d. h. alle mögliche Fälle durch die folgenden

$$m = m(v), m = m(t), m = \text{const.}$$

erschöpft werden.

Wir nehmen die Möglichkeit des allgemeinen Falles (3) an. Dann folgt aus (4) und (5) die Gleichung:

$$\frac{\partial m}{\partial t} F(v)\, dt = [m \varphi(v) - \frac{\partial m}{\partial v} F(v)]\, dv, \tag{8}$$

wo

$$F(v) = f(v) - v^2, \varphi(v) = v - f'(v).$$

Die Gleichung (8) gilt bei beliebig gewählten dv und dt. Daher muß sein

$$\frac{\partial m}{\partial t} F(v) = 0 \tag{9}$$

und

$$m \varphi(v) - \frac{\partial m}{\partial v} F(v) = 0. \tag{10}$$

Wenn $F(v) \neq 0$, d. h. die Geschwindigkeit kleiner als die Grenzgeschwindigkeit ist, so folgt aus (9): $\partial m/\partial t = 0$, d. h. die Masse ist eine Funktion der Geschwindigkeit, welche durch (10) bestimmt wird und welche explizite die Zeit nicht enthält. Alles dies ist richtig für $dv \neq 0$. Wenn jedoch $dv = 0$, d. h. $v = \text{const.}$, so folgt aus der Gleichung (8) direkt die Gleichung (9) und — da $\partial m/\partial t \neq 0$ — die Gleichung (7), welche die Grenzgeschwindigkeit $v = c$ bestimmt. Wir sehen, daß die gleichzeitige Existenz von $\partial m/\partial t \neq 0$ und $\partial m/\partial v \neq 0$ unmöglich ist, wodurch das oben formulierte Theorem bewiesen ist.

Jetzt können wir die verschiedenen Typen von Bewegungen folgendermaßen klassifizieren: $m = m(v)$ bedeutet den Fall der Bewegung der Elektronen, $m = m(t)$ der Lichtquanten mit Grenzgeschwindigkeit, $m = \text{const.}$ der Lichtquanten mit Untergrenzgeschwindigkeit.

Bei der Bewegung der Lichtquanten mit Grenzgeschwindigkeit nimmt die Gleichung (1) folgende spezielle Form an

$$c \frac{dm}{dt} = F. \tag{11}$$

Sie ist die Grundlage, auf welcher die Theorie des Comptoneffekts basiert, die von Compton und Debye entwickelt wurde. Wie von einem[1]) der Verfasser gezeigt worden ist, folgt aus (11) auch die Rotverschiebung der Spektrallinien im Gravitationsfelde.

Die Bewegung des Lichtquantes mit Grenzgeschwindigkeit ist von uns bereits vom allgemeinsten Gesichtspunkt aus betrachtet worden. Jetzt gehen wir zur eingehenden Betrachtung des Spezialfalles über, in dem die Koeffizienten b_1, b_2, b_3... alle gleich Null sind. Hierbei folgt aus Formel (6)

$$E = m_0 (a_0 + \tfrac{1}{2} v^2). \tag{12}$$

Wenn wir diesen Ausdruck in die Formel (4) einsetzen, so erhalten wir, wie leicht zu ersehen ist, zwei voneinander unabhängige Lösungen:

1. $d m_0 \neq 0$, $v = \sqrt{2 a_0} = c$,
2. $d m_0 = 0$, v ist beliebig.

Erstere beschreibt die gleichförmige Bewegung des Lichtquantes mit Grenzgeschwindigkeit, wobei die Gleichung (11) zur Geltung kommt. Letztere ($d m_0 = 0$) bietet der klassischen Mechanik gegenüber nichts wesentlich Neues. Unserer Meinung nach wird dieser Fall dann realisiert, wenn die Geschwindigkeit des Lichtquantes $v < c$ ist, d. h. von dem Momente an, wann das Lichtquant das Elektron verläßt (Größenordnung der Geschwindigkeit 10^7 cm/sec), bis zu dem Momente, in dem es seine maximale Geschwindigkeit $c = 3.10^{10}$ cm/sec erreicht hat.

Auf diese Weise werden wir zur Einführung folgender Vermutung geleitet: wenn das Lichtquant die Geschwindigkeit $v < c$ besitzt, so ist seine Masse konstant; wenn jedoch das Lichtquant die Grenzgeschwindigkeit erreicht hat ($v = c$ und $d v/d t = 0$), wird seine Masse von der Zeit abhängig sein. Alles das ist natürlich folgendermaßen zu verstehen: wenn $v < c$ ist, so wird die Kraft, welche auf das Quant wirkt, nur die Änderung seiner Geschwindigkeit hervorrufen; wenn jedoch $v = c$, so wird die Kraft nur die Änderung der Masse bewirken. Im ersten Falle haben wir nach (1)

$$m \frac{d v}{d t} = F,$$

im zweiten, da $v = c$ ist:

$$c \frac{d m}{d t} = F,$$

d. h. die Gleichung (11).

---

[1]) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **33**, 710, 1925.

Wenn man den Wert für a_0 in Formel (12) einsetzt, so ergibt sich

$$E = \frac{m_0 c^2}{2} + \frac{m_0 v^2}{2}.$$

Es ist hier nochmals zu betonen, daß die Energie des Lichtquantes aus zwei Summanden besteht, welche bei $v = c$ einander gleich werden. Dieser Umstand ist schon einmal diskutiert[1]) worden. Jetzt weisen wir noch auf folgendes hin: diese Zerlegung der Energie in zwei Summanden entspricht vollständig dem Gesichtspunkt der elektromagnetischen Lichttheorie, welche behauptet, daß die Energie der elektromagnetischen Welle aus zwei Summanden besteht: die eine ist die elektrische Energie, die andere die magnetische. Im Einklang mit der hier entwickelten Mechanik ist $\frac{m_0 v^2}{2}$ diejenige Energie, von welcher der Lichtdruck abhängt; folglich stellt $\frac{m_0 v^2}{2}$ dasjenige dar, was in der elektromagnetischen Lichttheorie als die magnetische Energie bezeichnet wird. Andererseits ist $\frac{m_0 c^2}{2}$ nach Anschauung eines der Verfasser, welche in der soeben zitierten Arbeit ausgesprochen worden ist, die Rotationsenergie des Lichtquantes. Von ihr hängt der Dreheffekt der zirkularpolarisierten Welle ab. Folglich[2]) entspricht diesem Ausdruck der elektrische Anteil der Energie.

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechn. Inst., August 1925.

---

[1]) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **30**, 228, 1924.

[2]) K. Schaposchnikow, Über die ponderomotorischen Drehmomente, die in Dielektrika bei Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen entstehen. Moskau 1917 (russisch).

Kristallbau und chemische Konstitution [1]).

1. Mitteilung.

Die Transformationseigenschaften der Objekte und ihre systematische und physikalische Bedeutung.

Von **K. Weissenberg** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 23. Juli 1925.)

Es wird gezeigt, wie sich auf Grund der Transformationseigenschaften allein eine für die Beschreibung der Objekte und ihrer Eigenschaften zweckmäßige Begriffsbildung und Systematik ableiten läßt; die Invarianz der Transformationseigenschaften der Objekte relativ zu Koordinatentransformationen bewirkt, daß die Transformationseigenschaften als Materialeigenschaften angesehen werden müssen und die auf ihrer Grundlage entwickelte Begriffsbildung und Systematik in diesem Sinne eine physikalische Bedeutung beansprucht.

Die Gesamtheit der experimentellen Erfahrungen über den Aufbau der Materie weist mit immer größerer Schärfe auf ihre diskontinuierliche Struktur hin. Die drei großen Forschungsgebiete Chemie, Physik und Kristallographie, denen ja in erster Linie die Erforschung des Aufbaus der Materie obliegt, kommen auf den verschiedensten und voneinander unabhängigen Wegen zu denselben Vorstellungen; auf diese Weise verschmelzen sie zu einem einheitlichen und umfassenden Bild.

Im Mittelpunkt dieses Bildes steht das Bohrsche Atommodell. Es verknüpft die drei genannten Forschungsgebiete, indem es die diskontinuierliche Struktur des Atoms, also seinen Aufbau aus Kern und Elektronen mit der diskontinuierlichen Struktur des Phasenraumes, also den Energie- und Impuls-Quanten, zu einem Modell vereinigt. Prinzipiell wird durch dieses Modell sowohl das gesamte chemische Verhalten, als auch das energetische, insbesondere das spektroskopische Verhalten jedes Atoms gegenüber Strahlung und Stoß geregelt und auf einfache modellmäßige Vorstellungen zurückgeführt.

---

[1]) Die unter diesem Titel erscheinende Reihe von Mitteilungen bildet die Ausarbeitung der im August 1924 an der Berliner Universität eingereichten Habilitationsschrift. Im Auszug ist hierüber in der ZS. f. Elektrochemie (im Druck) berichtet; die strengen Ableitungen der zugehörigen Tabellenwerte, sowie die wichtigsten Tabellen selbst sind in der ZS. f. Krist. **62**, 13 ff., 1925 in zwei Mitteilungen angegeben (ebendort Literaturnachweis). Im Gegensatz zu den oben zitierten Mitteilungen sollen in dieser Zeitschrift die Beweisführungen und die historischen Zusammenhänge übergangen und nur der Gedankengang, die Begriffsbildungen und die Ergebnisse dargestellt werden.

Eine große Fülle chemischer, physikalischer und kristallographischer Erfahrungen wird hierbei einheitlich durch die Ganzzahligkeitsbeziehungen gedeutet, welche die Anzahl und Anordnung der Kerne und Elektronen regeln. Die Systematik aller geometrisch möglichen Konfigurationen diskreter Partikel (Kernen und Elektronen), welche im Raum-Zeit-Kontinuum entsprechend der diskontinuierlichen Struktur der Materie und des Phasenraums eingebettet sind, bildet dann den vollständigen Rahmen, in welchen alle experimentellen Befunde eingeordnet werden können. Diesen Rahmen hypothesenfrei und lediglich durch geometrische Analyse der Diskontinua in systematischer Weise zu schaffen, sehen wir als die Aufgabe der geometrischen Strukturtheorie an, wie wir sie nachfolgend in großen Zügen entwickeln wollen.

Die praktische Bedeutung solcher systematischen Überlegungen liegt zunächst nicht nur in der strengen Ausschaltung aller aus dem Rahmen herausfallenden Möglichkeiten und in der Entwirrung des experimentellen Materials, sondern liegt vor allem in den in der Systematik enthaltenen heuristischen Gesichtspunkten. Die aus dieser Auffassung unmittelbar sich ergebenden Aufgaben der allgemeinen geometrischen Strukturtheorie sind:

1. Die geometrische Strukturtheorie des Raum-Zeit-Kontinuums.
2. Die geometrische Strukturtheorie des materiellen Diskontinuums, welches im Raum-Zeit-Kontinuum eingebettet gedacht ist.
3. Die geometrische Strukturtheorie des Phasenraumes.
4. Die Kombination der drei genannten Gebiete.

Welche Rolle spielen nun in diesem allgemeinen Rahmen die Kristalle?

Seitdem durch die v. Laue sche Entdeckung der Röntgeninterferenzen an Kristallen der Aufbau der Materie zunächst bis zur Größenordnung 10^{-8} cm der experimentellen Forschung zugänglich geworden ist, hat die Kristallforschung für alle Zweige der Naturwissenschaft ständig an Bedeutung gewonnen.

Zunächst ergab sich aus den Röntgenaufnahmen von Debye und Scherrer, daß alle echten[1]) Festkörper aus kleinsten Kriställchen aufgebaut sind, daß also der Kristallbau den Schlüssel zum Verständnis der Festkörper überhaupt abgibt, d. h. seine Eigenschaften aus denen der Kristalle abgeleitet werden müssen. Unmittelbare Anwendung findet

[1]) D. h. die gegen die flüssige Phase durch einen scharfen Schmelzpunkt diskontinuierlich abgegrenzt sind; die übrigen Festkörper, z. B. Glas, bei denen dies nicht zutrifft, wird man wohl besser als unterkühlte Schmelzen auffassen und beschreiben.

diese Auffassung bei allen Problemen der mechanischen Bearbeitung von Metallen, insbesondere der plastischen Deformation, deren systematische Aufklärung erst durch das Studium des kristallinen Aufbaus und seiner Veränderungen erfolgreich in Angriff genommen werden konnte.

Auch am Aufbau der organischen Natur sind die Kristalle wesentlich beteiligt, und die Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, daß alle natürlich gewachsenen Fasern (Cellulose, Seide, Muskel-, Sehnen-, Nervenfasern, Haare, Chitin usw.) aus Mikrokriställchen bestehen, welche // der Faserachse geordnet sind.

Über dieses unmittelbare praktische Interesse für Kristallforschung hinaus besteht aber auch ein begründetes theoretisches Interesse gerade für diese Körperklasse. Chemie und Physik arbeiten ja besonders erfolgreich mit bestimmten Atom- und Molekül-Modellen, und die organische Strukturchemie bildet das klassische Beispiel für die Erfolge dieser Auffassung; die Kristallforschung wird nun durch das Hilfsmittel der Röntgeninterferenzen zum quantitativen Prüfstein solcher Modelle, so daß gerade die chemische Konstitutionsforschung durch Aufklärung der Kristallstrukturen gefördert werden kann.

Allgemein scheinen die Kristalle schon äußerlich durch ihren auffällig gesetzmäßigen Bau geradezu prädestiniert, modellmäßige Vorstellungen vom Aufbau der Materie zu fördern und wir werden nachfolgend zeigen können, daß von dem hier vertretenen systematischen Standpunkt die Kristalle auch als die einfachsten materiellen Objekte angesehen werden können.

Gerade im Hinblick auf die oben angedeutete, nach den verschiedensten Richtungen sich erstreckende Bedeutung der Kristallforschung schien es zweckmäßig, den Rahmen dieser Mitteilung nicht zu eng zu fassen, und durch Darstellung der allgemeinen Zusammenhänge die Beziehungen der Kristallforschung zu den übrigen Zweigen der Naturforschung zu vermitteln.

Die allgemeine geometrische Strukturtheorie. Um die geometrische Strukturtheorie als einen umfassenden Rahmen für Physik, Chemie und Kristallographie aufzuzeigen, müssen wir näher auf ihre Problemstellungen, Begriffe und Methoden eingehen.

Nach dem heutigen Stand der Naturwissenschaft denken wir uns die Materie in diskontinuierlicher Weise im Raum-Zeit-Kontinuum verteilt und die Energie und Bewegungszustände der materiellen Einzelpartikel durch die aus der diskontinuierlichen Struktur des Phasenraumes abgeleiteten Energie- und Impuls-Quanten beherrscht. Um nun zu einer brauchbaren Beschreibung dieser Außenwelt zu kommen, müssen wir zu-

nächst berücksichtigen, daß jede Beschreibung zunächst nicht das Objekt selbst, sondern nur seine Beziehung zu einem bestimmten Koordinatensystem angeben kann.

Das Grundproblem besteht also stets darin, die Transformationseigenschaften des zu beschreibenden Objektes anzugeben, d. h. die Frage zu beantworten: Ändert sich die von einem bestimmten Koordinatensystem aus gegebene Beschreibung eines Objektes bei Änderungen des Koordinatensystems (Koordinatentransformationen), und wenn ja, wie läßt sich diese Änderung angeben? Von den Transformationseigenschaften gelangen wir unmittelbar zu einer für die Beschreibung fruchtbaren Systematik der Objekte und ihrer Eigenschaften, denn man wird stets diejenigen zu einer Gruppe vereinigen wollen, welche sich bezüglich der Beschreibung gleichartig verhalten, d. h. durch dieselben Transformationseigenschaften ausgezeichnet sind.

Berücksichtigen wir nun, daß die Transformationseigenschaften eines Objektes von allen denkbaren Koordinatensystemen aus identisch gefunden werden, so folgt, daß wir sie als eine Materialeigenschaft des Objektes selbst ansehen müssen.

Daraus ergibt sich aber: Die rein aus den Transformationseigenschaften abgeleitete Systematik ist nicht nur vom formalen Standpunkt der einfachsten Beschreibung als zweckmäßig anzusehen, sondern sie beansprucht auch eine physikalische Bedeutung, da die Transformationseigenschaften eines Objektes als vom Koordinatensystem unabhängig und somit als Materialeigenschaften des Objektes anzusehen sind.

Die Aufgabe der allgemeinen geometrischen Strukturtheorie läßt sich somit dahin präzisieren, die Transformationseigenschaften erstens des Raum-Zeit-Kontinuums, zweitens der im Raum-Zeit-Kontinuum eingebetteten Diskontinua und drittens des Phasenraumes zu studieren und auf dieser Grundlage eine erschöpfende Systematik aller Objekte und ihrer Eigenschaften herzuleiten.

Das Studium der Transformationseigenschaften des dreidimensionalen euklidischen Raumes hat zu der Unterscheidung der Skalare, Vektoren und allgemein der Tensoren beliebiger Stufe geführt, und jede zu beschreibende Eigenschaft eines Objektes muß zunächst in diese Systematik eingereiht werden, bevor ihre quantitative Beschreibung möglich ist. Die Begriffe der Skalaren, Vektoren und Tensoren lassen sich ohne Schwierigkeiten auf beliebige Kontinua, also insbesondere auch für das vierdimensionale Raum-Zeit-Kontinuum übertragen. Die Bestimmung

der Transformationseigenschaften des Raum-Zeit-Kontinuums insbesondere mit Hilfe elektrodynamischer Vorgänge hat Einstein zunächst zur speziellen und dann zur allgemeinen Relativitätstheorie geführt, welche als eine geometrische Strukturtheorie des Raum-Zeit-Kontinuums angesehen werden kann.

Für das in das Raum-Zeit-Kontinuum eingelagerte materielle Diskontinuum führen die Transformationseigenschaften zunächst zum Studium der Kristalle und ihrer Eigenschaften, wie wir es nachfolgend entwickeln wollen.

Inwieweit eine rein auf den Transformationseigenschaften des Phasenraumes aufgebaute geometrische Strukturtheorie und ihre Kombination mit den oben erwähnten die Systematik und Theorie in den Naturwissenschaften fördern kann, bleibe vorläufig dahingestellt.

In dieser Mitteilung soll nachfolgend gezeigt werden, wie sowohl die Systematik wie die Begriffsbildung der geometrischen Strukturtheorie einzig und allein aus dem Gesichtspunkt der Transformationseigenschaften entwickelt werden kann; dieser verleiht auch dem ganzen Gebiet das charakteristische Gepräge der Abgeschlossenheit und Vollständigkeit; er kennzeichnet insbesondere auch gleichsam als ein roter Faden den analytischen Weg, der vom fertigen Kristall bis zu seinen Bausteinen, den „Kristall-molekülen“ und „-radikalen“ führt.

Der umgekehrte, also synthetische Weg hingegen, welcher von den chemischen Molekülen und Radikalen in Dampf, Lösung und Schmelze bis zum fertigen Kristall führt (über diesen wird erst in einer späteren Mitteilung berichtet werden), ist aus den Transformationseigenschaften allein nicht darstellbar, vielmehr müssen dabei noch andere Materialeigenschaften der chemischen Moleküle und Radikale berücksichtigt werden; jedoch ergibt gerade der oben erwähnte analytische Weg die entscheidenden heuristischen Gesichtspunkte, auf denen der synthetische aufzubauen hat.

Die Transformationseigenschaften. Um die Transformationseigenschaften eines Objektes allgemein zu studieren, denken wir uns das Objekt zunächst relativ zu einem beliebigen, aber bestimmten Koordinatensystem K_1 gegeben. Nun können wir der Reihe nach untersuchen, wie sich die Beschreibung des Objektes gegenüber linearen, quadratischen, kubischen und schließlich allgemeinen beliebigen Koordinatentransformationen verhält.

Alle für die Kennzeichnung der Transformationseigenschaften wichtigen Begriffsbildungen lassen sich zwanglos herleiten, wenn man für die Untersuchung der Transformationseigenschaften eines Objektes die Frage an die

Spitze stellt: Welche Koordinatentransformationen s_{1n} führen ein gegebenes Koordinatensystem K_1 in alle bezüglich der Beschreibung des Objektes gleichwertigen Koordinatensysteme K_n über, derart also, daß die Beschreibung des Objektes vom Koordinatensystem K_1 aus identisch ist mit der Beschreibung des Objektes vom Koordinatensystem K_n aus?

Jede Koordinatentransformation s_{1n}, die das Obige leistet, kennzeichnet eine Transformationseigenschaft des Objektes und wird Deck- oder Symmetrietransformation des Objektes genannt.

Man kann zunächst zeigen, daß im euklidischen Raume nur lineare Transformationen[1]) die oben gestellte Anforderung erfüllen, also Decktransformationen sein können, so daß wir uns auf das Studium der linearen Decktransformationen der Objekte beschränken können.

Die Theorie der linearen Transformationen lehrt nun, daß unter Aufrechterhaltung der euklidischen Maßbestimmung nur solche Decktransformationen zulässig sind, welche geometrisch als Translationen, Drehungen und Spiegelungen, sowie deren Kombinationen gedeutet werden können; diese bilden also die Grundlage für alle Begriffsbildungen und systematischen Überlegungen der geometrischen Strukturtheorie.

Die Symmetrie eines Objektes, seine Homogenität oder Inhomogenität, ferner seine Isotropie und Anisotropie sind Transformationseigenschaften, also in diesem Sinne nichts anderes als anschauliche Deutungen bestimmter Gruppen linearer Decktransformationen; wir müssen sie der Reihe nach kurz diskutieren.

Die Symmetrie. Die Symmetrie eines Objektes ist zunächst als die Gesamtheit seiner linearen Decktransformationen gegeben; sie kennzeichnet also die ganze Gruppe linearer Transformationen, welche ein beliebig gegebenes Koordinatensystem in alle bezüglich des Objektes gleichwertigen überführt.

Um eine anschauliche Vorstellung zu entwickeln, können wir so vorgehen, daß wir zuerst jede lineare Decktransformation für sich, dann ihre Wiederholungen und schließlich beliebige Gruppen linearer Decktransformationen geometrisch deuten und an einigen Beispielen illustrieren.

Es läßt sich zunächst zeigen, daß im dreidimensionalen euklidischen Raum jede Deck- oder Symmetrietransformation stets durch eine einfache geometrische Deck- oder Symmetrieoperation und zwar als

[1]) Man sieht dies leicht ein, wenn man berücksichtigt, daß nur lineare Transformationen gerade Linien und Ebenen wieder in gerade Linien und Ebenen transformieren können, während alle anderen notwendig zu Krümmungen führen.

Translation, Drehung, Spiegelung des Koordinatensystems oder eine Kombination der drei genannten Operationen geometrisch gedeutet werden kann.

Beachten wir nun, daß jedes Objekt, welches eine Decktransformation gestattet, auch deren beliebige Wiederholung — Potenz genannt — gestatten muß, so erhalten wir aus jeder Decktransformation eines Objektes durch fortgesetzte (Wiederholung) Potenzierung eine Gruppe von Decktransformationen, welche als Potenzgruppe von Decktransformationen bezeichnet wird.

Die geometrische Deutung dieser Potenzgruppen ergibt sich sofort als Wiederholung der entsprechenden Deck- oder Symmetrieoperationen und führt so zu den Deck- oder Symmetrie-elementen des Objektes.

Jedes Symmetrieelement kennzeichnet also eine Potenzgruppe von linearen Decktransformationen eines Objektes. Schließlich wird die Gesamtheit der linearen Decktransformationen bzw. Symmetrieelemente, welche ein Objekt zuläßt, als seine Deck- bzw. Symmetrie-gruppe bezeichnet.

Die Deck- oder Symmetriegruppe eines Objektes führt also ein gegebenes Koordinatensystem K_1 in alle bezüglich des Objektes gleichwertigen Koordinatensysteme, d. h. das Objekt in sich selbst über.

Einige einfache Beispiele sollen diese Begriffe veranschaulichen. Als erstes Beispiel denken wir uns einen ganz unsymmetrischen Körper, etwa eine Hand, relativ zu einem bestimmten Koordinatensystem K_1 gegeben.

In diesem Falle gibt es offenbar kein von K_1 verschiedenes Koordinatensystem, von dem aus die Hand in gleicher Weise beschrieben würde; oder anschaulich ausgedrückt: die Hand sieht von allen Seiten verschieden aus.

Als einzige Decktransformation s_{1n} ergibt sich in diesem Falle die Identitätstransformation

$$x_n = x,$$
$$y_n = y,$$
$$z_n = z,$$

welche allgemein mit C_1 bezeichnet wird.

Da außer C_1 keine Decktransformation angegeben werden kann, so ist C_1 zugleich die Deckgruppe für die Hand. Die geometrische Deutung dieser Deckgruppe geht davon aus, daß jedes Objekt durch Drehung um 360^0 oder ein ganzzahliges Multiplum davon, um eine beliebige Achse mit sich zur Deckung gebracht werden kann; berücksichtigt man nun, daß eine

2-, 3-, ... n-zahlige Drehachse Drehungen um $\frac{2\pi}{2}$, $\frac{2\pi}{3}$ ... $\frac{2\pi}{n}$ und deren ganzzahlige Multipla andeutet, so wird man entsprechend eine Drehung um $\frac{2\pi}{1}$ und ihre ganzzahligen Multipla als einzählige Drehachse, also C_1 bezeichnen.

Als Symmetriegruppe, welche zur Deckgruppe C_1 gehört, ergibt sich somit eine beliebig im Raum orientierte einzählige Drehachse.

Als zweites Beispiel betrachten wir ein ungleichseitiges Dreieck, welches relativ zu einem bestimmten Koordinatensystem K_1 gegeben sei.

Denken wir uns nun das Koordinatensystem K_1 an der Ebene des Dreiecks gespiegelt, so wird es in ein anderes Koordinatensystem K_2 übergeführt, derart, daß die Beschreibung des Dreiecks von dem Koordinatensystem K_1 aus identisch ist mit der Beschreibung des Dreiecks vom Koordinatensystem K_2 aus[1]).

Eine Decktransformation dieses Dreiecks besteht also in der Koordinatentransformation, welche K_1 in K_2 überführt. Da außer dieser und der Identität keine weitere Decktransformation angegeben werden kann, so ist sie gleichzeitig die Deckgruppe des Dreiecks; die geometrische Deutung der Deckgruppe ergibt hier offenbar eine Spiegelebene, welche mit der Ebene des Dreiecks zusammenfällt. Kehren wir nun zu der allgemeinen Bedeutung der Symmetrie zurück.

Wir haben gezeigt, daß die Symmetrie eines Objektes der Ausdruck für eine wichtige Transformationseigenschaft des Objektes ist. Faßt man nun alle Objekte derselben Symmetrie zu je einer Gruppe zusammen, so verhalten sich alle Objekte derselben Gruppe bezüglich ihrer Beschreibung von verschiedenen Koordinatensystemen aus gleich. Die Systematik der Objekte nach ihrer Symmetriegruppe ist also vom Standpunkt der Beschreibung die zweckmäßigste, und da die Symmetriegruppe außerdem eine vom Koordinatensystem unabhängige Eigenschaft des Objektes ist, so baut sich diese Systematik zugleich auf einer Materialeigenschaft auf und es kommt ihr demnach eine physikalische Bedeutung zu. Es entsteht nun die Frage, nach welchen Gesichtspunkten die Symmetriegruppen selbst geordnet und so die Systematik der Objekte konkret gegeben werden kann.

Bei der Fülle der Beziehungen, die es zwischen den verschiedenen Symmetriegruppen gibt, werden je nach dem speziellen Zweck der Syste-

[1]) Die Identität der Beschreibungen folgt anschaulich daraus, daß bei der Spiegelung das Dreieck in sich selbst übergeht; man erkennt aus Beispiel 1 und 2, daß vom Standpunkt der Decktransformationen Drehung und Spiegelung nicht als prinzipiell verschiedene Symmetrieoperationen eingeführt werden müssen.

matik verschiedene Ordnungsprinzipien bevorzugt werden, doch scheint es zweckmäßig, hier ein Ordnungsprinzip hervorzuheben, welches sich für alle Betrachtungen als äußerst fruchtbar erwiesen hat; es ist die Ordnung nach Haupt- und Untergruppen. Diese ist es, von der nachfolgend allein Gebrauch gemacht wird.

Untersucht man nämlich eine beliebige Menge von Symmetriegruppen, so zeigt sich, daß diese im allgemeinen nicht voneinander unabhängig sind, sondern einige in anderen enthalten, also Untergruppen der ersteren sind; um also eine gegebene Menge von Symmetriegruppen zu ordnen, sucht man zuerst diejenigen heraus, die in keiner anderen enthalten sind und bezeichnet sie als Symmetriehauptgruppen mit dem Symbol $\{\Sigma\}$, sodann ordnet man die übrigen als Symmetrieuntergruppen ein.

Damit ist im wesentlichen die Systematik der Symmetriegruppen gekennzeichnet; wir müssen noch einige spezielle Fälle von Symmetrie, nämlich die Homogenität und Isotropie erläutern, welche für die ganze Systematik von grundlegender Bedeutung sind.

Anisotropie und Isotropie. Je nachdem, ob in einem Objekt Richtungsunterschiede bemerkbar sind oder nicht, bezeichnen wir es als anisotrop bzw. isotrop.

Die Isotropie ist also eine Symmetrieeigenschaft des Objektes, welche zum Ausdruck bringt, daß seine Symmetriegruppe alle Drehungen des Ausgangskoordinatensystems zuläßt. Die Anisotropie eines Objektes weist auf das Fehlen dieser Symmetrieeigenschaft hin.

Man sieht sofort, daß im strengen Sinne nur ein Kontinuum[1]) isotrop sein kann, während ein Diskontinuum prinzipiell anisotrop sein muß und nur im statistischen Sinne Isotropie zeigen kann; versucht man nämlich diskrete Partikeln so anzuordnen, daß sie in allen Richtungen die gleiche Konfiguration zeigen, so ergibt sich eine Unmöglichkeit; nur wenn die Richtungsunterschiede im Material von Punkt zu Punkt statistisch wechseln, so erhält man eine statistische Gleichwertigkeit aller Richtungen und entsprechend eine statistische Isotropie.

Da nun die Materie, entsprechend unserer heutigen Auffassung, als ein Diskontinuum angesehen werden muß, so haben wir nur anisotrope und statistisch isotrope Zustände zu erwarten, während eine strenge Isotropie fehlt[2]).

In der Tat können wir Gase, Flüssigkeiten und im gröberen Sinne auch diejenigen Festkörper, welche als ein Haufwerk ungeordneter

[1]) Z. B. der dreidimensionale euklidische Raum.

[2]) Vgl. K. Weissenberg, Ann. d. Phys. **69**, 409, 1922.

Kristallite anzusehen sind, als statistisch isotrope Medien ansehen, hingegen sind die Einzelkristalle, sowie geordnete Kristallitanordnungen, wie wir sie z. B. in allen natürlich gewachsenen Fasern (Haare, Seide, Cellulose, Chitin, Muskel, Sehnen, Nerven usw.) sowie bei plastisch deformierten Polykristallen (hartgezogenen Drähten, gewalzten Folien usw.), Gußstücken aller Art, elektrolytischen Niederschlägen usw. finden, anisotrope Medien. Die zufolge der diskontinuierlichen Struktur der Materie prinzipiell zu erwartende Anisotropie tritt somit insbesondere bei den Festkörpern in Erscheinung, weil da die Einzelpartikeln zeitlich an ihre Ruhelage gebunden sind[1]) und die Richtungsunterschiede nicht durch zeitliche, sondern höchstens durch räumliche Mittelung ausgeglichen werden können.

Als letzten Begriff diskutieren wir die Homogenität bzw. Inhomogenität eines Objektes.

Homogenität und Inhomogenität. Je nachdem, ob in einem Objekt die einzelnen Punkte voneinander unterschieden werden können oder nicht, nennen wir den Körper streng homogen oder nicht.

Die strenge Homogenität ist also eine Symmetrieeigenschaft des Objektes, welche zum Ausdruck bringt, daß zu einem bestimmten Koordinatensystem mit gegebenem Koordinatenanfangspunkt ein gleichwertiges in jedem Punkt des Objektes besteht.

Wieder erkennt man sofort, daß eine strenge Homogenität nur im Kontinuum möglich ist, während das Diskontinuum prinzipiell Ungleichwertigkeit verschiedener Punkte im Diskontinuum fordert.

Welches ist nun der höchste Grad von Homogenität, den wir für ein Diskontinuum, also für ein materielles Objekt fordern können?

Zunächst ist klar, daß wir ein unbegrenztes, d. h. nach allen Richtungen unendlich ausgedehntes Diskontinuum betrachten müssen, da jede Begrenzung notwendig eine Inhomogenität an der Stelle bedeutet.

Im unendlichen Diskontinuum können wir nun fordern, daß die Inhomogenität auf einen bestimmten endlichen (d. h. im Verhältnis zum ∞ Diskontinuum verschwindend kleinen Raum der Nichtidentität) derart lokalisiert bleibt, daß das ganze ∞ Diskontinuum bezüglich dieses Raumes der Nichtidentität als streng homogen angesehen werden kann. Ein solches Diskontinuum wird als homogenes Diskontiuum schlechthin bezeichnet, da es bezüglich des (verschwindend kleinen) Raumes der Nichtidentität sich genau so verhält, wie ein streng homogenes Objekt bezüglich jedes Punktes.

[1]) Von der Wärmebewegung und der Bewegung der Elektronen kann hierbei in erster Annäherung abgesehen werden.

Es läßt sich nun streng beweisen, daß sich der Raum der Nichtidentität in jedem homogenen Diskontinuum periodisch nach den drei Raumrichtungen wiederholen muß, so daß die homogenen Diskontinua auch als streng periodische Diskontinua bezeichnet werden können.

Auch im Diskontinuum können wir zwischen einem streng homogenen und einem statistisch homogenen Diskontinuum unterscheiden; bei ersterem ist die Periodizität streng, bei letzterem nur im statistischen Sinne erfüllt[1]).

Ein einfaches Beispiel soll diese Begriffe erläutern. Betrachten wir zunächst eine ∞ Gerade.

Im euklidischen Raum ist kein Punkt der Geraden von einem anderen ausgezeichnet, die Gerade ist daher ein **streng homogenes Kontinuum**.

Haben wir nun ∞ viele diskrete Elemente einer Sorte, z. B. lauter gleiche Atome, und verteilen wir diese statistisch auf der Geraden, so entsteht ein Diskontinuum und die strenge Homogenität der Geraden ist geschwunden, denn es gibt Punkte der Geraden, die mit Atomen belegt sind, und solche, die es nicht sind; diese Gerade als Diskontinuum ist aber im statistischen Sinne homogen, da sich ein endliches Intervall angeben läßt, in welchem statistisch immer dieselbe Anzahl von Atomen liegen; je größer wir das endliche Intervall nehmen, um so besser tritt die **statistische Homogenität** dieses Diskontinuums zutage; die Betrachtung ändert sich nicht, wenn wir an Stelle einer Atomsorte beliebig viele verschiedene Atomsorten nehmen.

Denken wir uns schließlich auf der Geraden eine diskontinuierliche Verteilung der Atome gegeben, die nur aus der streng periodischen Wiederholung einer bestimmten endlichen Atomkonfiguration (z. B. eines chemischen Moleküls) besteht, so erhalten wir ein lineares und in bezug auf die bestimmte endliche Atomkonfiguration (chemisches Molekül) **streng homogenes Diskontinuum**.

Zusammenfassend ergibt sich also für die Transformationseigenschaften: Wir haben oben gezeigt, daß sich eine einfache Beschreibung der Außenwelt auf die Systematik der Transformationseigenschaften der zu beschreibenden Objekte stützen muß, und daß diese Systematik eine physikalische Bedeutung beansprucht, da die Transformationseigenschaften der Objekte von der speziellen Koordinatenwahl unabhängig und somit

[1]) Als Beispiele für streng homogene Diskontinua werden wir die reinen Kristalle, als Beispiel für die statistischen homogenen Diskontinua die Mischkristalle kennen lernen.

als Materialeigenschaften anzusehen sind; die für unseren Standpunkt wichtigsten Transformationseigenschaften Symmetrie, Isotropie und Anisotropie, Homogenität und Inhomogenität gründen sich lediglich auf die Gleich-, und Ungleichwertigkeit der Koordinatensysteme für die Beschreibung eines Objektes, d. h. mathematisch ausgedrückt auf die linearen Decktransformationen. Eine Ordnung einer gegebenen Menge von Symmetriegruppen selbst ist durch die Begriffe der Haupt- und Untergruppen gegeben, wobei diejenigen Symmetriegruppen, welche in keiner anderen Symmetriegruppe der Menge vorkommen, als Symmetriehaupt-, die in anderen enthaltenen als Symmetrieuntergruppen bezeichnet werden.

Wir schließen hiermit die Betrachtungen der allgemeinen Transformationseigenschaften ab. Auf die allgemeine geometrische Strukturtheorie, wie sie auf dieser Grundlage für das Raum-Zeit-Kontinuum und die verschiedenen Diskontinua streng abgeleitet werden kann, wollen wir hier nicht eingehen, vielmehr wollen wir uns nun überlegen, wie in diesem Rahmen die spezielle geometrische Strukturtheorie der Kristalle eingegliedert ist.

Die geometrische Strukturtheorie der Kristalle im Rahmen der allgemeinen geometrischen Strukturtheorie. Um von dem hier eingenommenen Standpunkt zu der speziellen geometrischen Strukturtheorie der Kristalle zu gelangen, müssen wir zunächst die Kristalle durch eine besondere Transformationseigenschaft von den übrigen Objekten der Außenwelt abheben. Diese rechtfertigt dann erst, die Kristalle als eine gesonderte Klasse von Objekten zu behandeln und eine geeignete Beschreibung derselben zu entwickeln, welche vom speziell gewählten Koordinatensystem unabhängig ist und somit die Kristalleigenschaften selbst klar zum Ausdruck bringen kann; dabei müßten wir zunächst, wie einleitend erwähnt, berücksichtigen, daß die materiellen Diskontinua in das Raum-Zeit-Kontinuum eingebettet sind. In strenger Form müßten wir daher die Theorie der materiellen Diskontinua im allgemeinen, d. h. nicht euklidischen vierdimensionalen Raum-Zeit-Kontinuum entwickeln.

Da wir aber für die Probleme der Kristallforschung zunächst Abweichungen des dreidimensionalen Raumes von der euklidischen Geometrie, also die Krümmung des Raumes vernachlässigen können, so erscheint es zweckmäßig, durch eine Hypothese den Rahmen einzuengen.

Wir erhalten dann als erste Hypothese:

I. Für den dreidimensionalen Raum gilt in strenger Form die euklidische Geometrie.

Alle materiellen Objekte erscheinen dann in diesem Rahmen als eine räumlich diskontinuierliche Anordnung diskreter Partikeln im dreidimensionalen euklidischen Raum, deren Konfiguration sich mit der Zeit zunächst beliebig ändern kann.

Unter den möglichen Anordnungen materieller Partikeln ist nun eine bestimmte Klasse von Anordnungen dadurch ausgezeichnet, daß sie in raumzeitlicher Beziehung die höchst mögliche, d. h. streng periodische Homogenität aufweist.

Materielle Objekte, welche diesen streng periodisch homogenen Aufbau zeigen, wollen wir als Idealkristalle bezeichnen und erhalten also für sie die folgende Definition: Idealkristalle sind streng homogene Diskontinua, d. h. sie lassen in der Zeitrichtung beliebige und in drei nicht komplanaren Raumrichtungen je eine endliche von Null verschiedene Translation zu.

Das gesamte experimentelle Erfahrungsmaterial über die realen Kristalle weist nun darauf hin, daß in ihnen die durch streng periodische Homogenität ausgezeichnete Anordnung materieller Partikeln innerhalb der Meßgenauigkeit realisiert ist[1]); durch die röntgenographischen Untersuchungen ist der direkte experimentelle Beweis hierfür erbracht und gleichzeitig als Größenordnung des Raumes der Nichtidentität bei allen untersuchten Kristallen etwa 10^{-24} cm^3 gefunden worden. Zufolge der verschwindend kleinen Ausdehnung dieses Raumes der Nichtidentität kann jeder makroskopisch und optisch mikroskopische Kristallsplitter mit hinreichender Genauigkeit als ein räumlich homogenes, d. h. streng periodisches Diskontinuum angesehen werden. Zufolge der Wärmebewegung sind die realen Kristalle zunächst nur beim absoluten Nullpunkt im strengen Sinne als homogene Diskontinua zu bezeichnen, und auch hier könnte man noch im Zweifel sein, da die Elektronenbewegung auch beim absoluten Nullpunkt nicht zur Ruhe gekommen ist.

Es hat sich aber im ganzen Existenzbereich der realen Kristalle als fruchtbar erwiesen, in erster Annäherung ihren Aufbau so zu rechnen, als ob sie im strengen Sinne Idealkristalle wären; die weiteren Näherungen erfordern dann ein Eingehen auf die speziell vorliegenden Verhältnisse und sollen daher im Rahmen dieses Überblickes nicht näher diskutiert werden[2]).

---

[1]) Vgl. hierzu K. Weissenberg, ZS. f. Krist. **62**, 42 ff.

[2]) Abweichungen der realen Kristalle von den Idealkristallen machen sich insbesondere bei Mischkristallen geltend; für diese müssen wir zur Berechnung der zweiten Annäherung eine eigene Strukturtheorie entwickeln.

Für den oben gekennzeichneten Standpunkt der ersten Annäherung können wir also die realen Kristalle durch dieselbe Transformationseigenschaft auszeichnen, wie die Idealkristalle; damit haben wir nun den Standpunkt gefunden, von dem aus die geometrische Strukturtheorie der Kristalle systematisch abgeleitet werden kann. Wir formulieren ihn in Form einer zweiten Hypothese:

II. Kristalle sind streng homogene Diskontinua, d. h. sie lassen in der Zeitrichtung jede beliebige und in drei nicht komplanaren Raumrichtungen je eine endliche von Null verschiedene Translation zu.

Auf Grundlage der Hypothesen I und II allein läßt sich nun in strenger und erschöpfender Form die geometrische Strukturtheorie der Kristalle entwickeln[1]).

Durch diese beiden Hypothesen sind nun die Kristalle durch eine ihnen allein zukommende Transformationseigenschaft gegen die übrigen materiellen Objekte abgegrenzt und erfordern demnach eine gesonderte Beschreibung, wie sie als geometrische Strukturtheorie der Kristalle in den nächsten Mitteilungen entwickelt wird.

Dem Elektrophysik-Ausschuß und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie der van't Hoff-Stiftung danke ich für die Bewilligung der Geldmittel, welche das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglichten.

[1]) Meistens wird zur Ableitung der geometrischen Strukturtheorie nur die Hypothese I abgegeben und die Hypothesen II als trivial weggelassen. Wir möchten ihre Hervorhebung aber trotzdem für zweckmäßig halten, weil gerade die wesentlichsten Aussagen der geometrischen Strukturtheorie, z. B. das Fehlen von 5, 7 und höher zähligen Achsen, nicht aus der Hypothese I allein, also nicht aus einer allgemeinen homogen diskontinuierlichen Verteilung der materiellen Partikeln, sondern nur im Zusammenhang mit der Hypothese II abgeleitet werden können.

Kristallbau und chemische Konstitution.

2. Mitteilung.

Die geometrische Strukturtheorie der Kristalle.

Von K. Weissenberg in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 23. Juli 1925.)

Es wird gezeigt, wie die geometrische Strukturtheorie der Kristalle allein auf ihre Transformationseigenschaften gegründet werden kann. Dabei ergibt sich zunächst die von A. Schoenflies abgeleitete erschöpfende Systematik der 230 verschiedenen Symmetriegruppen, welche mit einem homogenen Diskontinuum vereinbar sind, und in welche alle Kristalle eingeordnet werden können; da aber die Einordnung der Kristalle in diese Systematik keineswegs gleichzeitig eine Ordnung nach gleichem Kristallbau beinhaltet, mußte die Systematik noch um einen Schritt weitergeführt und der Aufbau jeder Symmetriegruppe aus anderen Symmetriegruppen (Haupt- und Untergruppen) berücksichtigt werden; dies geschieht durch Ableitung eines Tabellenwerkes I, welches die Symmetrieverhältnisse in Kristallen erschöpfend beschreibt und zur Ableitung einer endlichen (etwa 10000) Zahl von Hauptgittern führt. Die Einordnung der Kristalle in diese detailliertere Systematik bringt die Zusammenhänge zwischen Kristallbau, chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschaften klar zum Ausdruck.

Die ersten Vorstellungen über den Bau der Kristalle stammen von R. J. Hauy (1782) und T. Bergmann (1782). Sie denken sich jeden Kristall aufgebaut aus kleinsten, lückenlos und parallel aneinander gefügten Parallelepipeden.

Der Grundgedanke dieser Vorstellung findet sich wesentlich verfeinert bei Bravais (1848) wieder; er findet dabei 14 verschiedene Gittertypen, je nach der Form des kleinsten Parallelepipeds, durch dessen translatorische Wiederholung der ganze Kristall aufgebaut werden kann.

Dieser Weg führt direkt auf das allgemeine Problem der regulären Raumteilung.

Ein anderer Gedankengang knüpft an die Vorstellungen von L. A. Seeber (1824) über reguläre Punktverteilungen an und führte schließlich zu der klassischen Arbeit von A. Bravais, der sämtliche Typen regulärer Punktverteilungen ableitete, indem er untersuchte, auf wieviel verschiedene Weisen ein Punkt nach allen drei Raumrichtungen periodisch wiederholt werden kann.

Dabei entsteht durch translatorische Wiederholung eines Punktes nach einer Raumrichtung eine Bravaissche Punktreihe, nach zwei

Raumrichtungen ein Bravaissches Punktnetz, nach allen drei Raumrichtungen eine Bravaissche Punktschar.

Man erkennt sofort, daß es in jeder Bravaisschen Punktschar unendlich viele verschiedene Punktreihen und Punktnetze gibt; diese entsprechen den möglichen Kristallkanten bzw. Kristallflächen, wobei die Belegungsdichte als Merkmal ihrer Wichtigkeit für den Kristallhabitus angesehen werden kann. Die Gitterpunkte einer Bravaisschen Schar können stets als Eckpunkte von Parallelepipeden gedacht werden.

Je nach der Symmetrie dieser Parallelepipede kann man sieben, und nur sieben verschiedene Arten unterscheiden. Man nennt diese die sieben Kristallsysteme.

Das kleinste derartige Parallelepiped höchster Eigensymmetrie wird als der Elementarkörper bezeichnet; seine Symmetriegruppe liegt parallel zu der Symmetriegruppe des Kristalls, bestimmt also die Richtungen höchster Symmetrie d. h. die Hauptachsen des Kristalls. Es läßt sich nun beweisen, daß die Kanten des Elementarkörpers mit den kürzesten Translationsperioden des Bravaisgitters identisch, oder die Flächen- bzw. Raumdiagonalen ganze Multipla obengenannter Perioden sind. Im ersten Fall heißt der Elementarkörper einfachprimitiv, im letzteren Fall heißt er mehrfachprimitiv oder auch zentriert, und man spricht insbesondere von flächen- bzw. raumzentrierten Elementarkörpern.

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse der Bravaisschen Untersuchung folgendermaßen aussprechen:

Die nach den drei Raumrichtungen periodisch sich wiederholenden Punktscharen können bezüglich ihrer Symmetrie in sieben Systeme, die sogenannten Kristallsysteme aufgeteilt werden, da in einigen Kristallsystemen der Elementarkörper auch zentriert sein kann, so erhalten wir insgesamt 14 verschiedene Elementarkörper.

Die nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die sieben Kristallsysteme.

Nr.	Kristallsystem	Nr.	Kristallsystem
1	Triklin	5	Hexagonal
2	Monoklin	6	Tetragonal
3	Rhombisch	7	Kubisch
4	Trigonalrhomboëder		

Gestützt auf diese Vorarbeiten von Bravais sowie auf die Arbeiten zahlreicher anderer Forscher hat schließlich A. Schoenflies (1891) in seinem Buch sowie gleichzeitig und unabhängig auch Graf v. Fedorow den durch die in der ersten Mitteilung erwähnten Hypothesen I und II

gekennzeichneten Standpunkt eingenommen und eine erschöpfende Systematik der Kristalle lediglich vom Standtpunkt ihrer Transformationseigenschaften gegeben. Die grundlegende Bedeutung einer allein auf den Transformationseigenschaften der Objekte aufgebauten Systematik ist ja bereits oben eingehend erläutert worden.

Es sei nur erwähnt, daß die obige kurze historische Einleitung, welche die Arbeiten von Hauy bis Schoenflies umfaßt, nur der Anschaulichkeit wegen hier an die Spitze gestellt wurde. Im Rahmen der nachfolgend diskutierten, rein auf den Transformationseigenschaften aufgebauten erschöpfenden Systematik sind ihre Ergebnisse selbstverständlich enthalten, doch schien es zweckmäßig, erst einen kurzen Überblick über das ganze Gebiet zu geben[1]).

Die Systematik der Kristalle. Durch die Postulate I und II ist eine bestimmte Klasse von Objekten, Kristalle genannt, durch eine Transformationseigenschaft ausgezeichnet und so gegen die übrigen abgegrenzt. Für diese scharf abgegrenzte Klasse von Objekten läßt sich eine erschöpfende Systematik ableiten, indem wir die Frage an die Spitze stellen:

Welche voneinander verschiedenen Transformationseigenschaften sind mit den Postulaten I und II verträglich?

In der ersten Mitteilung haben wir gesehen, daß die Transformationseigenschaften eines Objekts wesentlich durch die Gruppe seiner linearen Decktransformationen oder ihrer geometrischen Deutung, der Symmetriegruppe Σ, bestimmt sind, so daß die eingangs gestellte Frage darauf hinausläuft, mit Hilfe der Theorie der linearen Transformationen alle für Kristalle zulässigen Symmetriegruppen (Raumsysteme genannt) abzuleiten und systematisch zu ordnen.

Die beiden Hypothesen, auf denen das ganze Gebäude der geometrischen Strukturtheorie der Kristalle ruht, sind die folgenden:

I. Für den dreidimensionalen Raum gilt in strenger Form die euklidische Geometrie.

II. Die Kristalle sind streng homogene Diskontinua, d. h. sie lassen in der Zeitrichtung jede beliebige und in drei nicht komplanaren Raumrichtungen je eine endliche, von Null verschiedene Translation zu.

---

[1]) Eine ausführliche Darstellung der historischen Entwicklung kann im Rahmen dieser Mitteilung nicht gegeben werden; vgl. hierzu A. Schoenflies, Kristallsysteme und Kristallstrukturen. P. Niggli, Geom. Kristallographie des Diskontinuums (Leipzig, Borntträger, 1919), R. Wyckoff, The anal. expression of the results of the theory of Space-groups (Washington 1922).

Entsprechend der Hypothese II muß jede dieser Symmetriegruppen drei nicht komplanare Translationen t_1 t_2 und t_3 enthalten und wird daher mit dem Symbol Σ_{III} bezeichnet. Das Ergebnis der Untersuchung der linearen Transformationseigenschaften der Kristalle läßt sich nun nach A. Schoenflies dahin zusammenfassen:

Es gibt 230, und nur 230 voneinander verschiedene Σ_{III}; alle Kristalle mit derselben Symmetriegruppe Σ_{III} haben dieselben Transformationseigenschaften und werden daher in einer Gruppe — Raumgruppe genannt — gesammelt.

Die systematische Ordnung dieser 230 Symmetriegruppen Σ_{III} ist lediglich im Hinblick auf die speziellen makro- und mikroskopischen Untersuchungsmethoden durchgeführt worden, hat also mehr praktisches als theoretisches Interesse; der Vollständigkeit halber wird jedoch hier darüber kurz berichtet.

Die Zusammenfassung der 230 Symmetriegruppen Σ_{III} zu größeren Kategorien geschieht von dem Gesichtspunkt aus, daß man mit den verschiedenen makro- und optisch-mikroskopischen Untersuchungsmethoden nicht alle 230 Σ_{III} voneinander unterscheiden kann und daher die bezüglich einer bestimmten Untersuchungsmethode ununterscheidbaren je in einer Kategorie sammeln wird.

Betrachten wir zu diesem Zweck die Translationen in den 230 Symmetriegruppen Σ_{III}.

Die in jeder der 230 Σ_{III} enthaltenen Translationen bilden je eine Gruppe, da die Zusammensetzung zweier Translationen stets wieder eine Translation ergibt. Läßt man nun auf einen Punkt je eine Gruppe von Translationen wirken, so entsteht eins der 14 Bravaisgitter.

Entsprechend den Winkeln und Längenverhältnissen der Translationen lassen sich, wie Bravais gezeigt hat, 14, und nur 14 verschiedene Typen unterscheiden.

Die 230 Raumsysteme werden also zunächst entsprechend ihrer Translationsgruppe in die 14 Bravaisgittertypen eingeordnet.

Berücksichtigen wir, daß die Translationen im Kristall von der Größenordnung 10^{-8} cm, also für die makroskopischen und gewöhnlichen (optisch-) mikroskopischen Untersuchungen nicht wahrnehmbar sind, so erhalten wir alle voneinander optisch-mikroskopisch unterscheidbaren Symmetriegruppen, indem wir alle Translationen gegen Null konvergieren lassen, also

$$\lim t_1 = \lim t_2 = \lim t_3 = 0 \text{ setzen.}$$

Bei diesem Übergang der Kristalle vom homogenen Diskontinuum zum „Scheinkontinuum“ gehen die 230 Symmetriegruppen Σ_{III} in 32 Symmetriegruppen ohne Translation Σ_0, und die 14 Bravaisgitter in sieben voneinander unterscheidbare Systeme über. Die 32 Symmetriegruppen Σ_0 werden der makroskopisch und optisch-mikroskopischen Kristallographie als die 32 Kristallklassen zugrunde gelegt; sie werden in die sieben Kristallsysteme eingeordnet, welche aus den 14 verschiedenen Bravaisgittertypen abgeleitet werden.

Rückblickend haben wir also folgende Systematik erhalten:

Die Kristalle können zunächst in sieben verschiedene Kristallsysteme eingeteilt werden, bei diesen kann man durch optisch-mikroskopische Untersuchungen 32 Kristallklassen unterscheiden; geht man von den optischen zu den röntgenographischen Untersuchungsmethoden über, so werden die Translationen merkbar, und die grobe Systematik der 32 Kristallklassen wird in die detaillierte Systematik der 230 Raumgruppen zergliedert, welche in 14 Bravaisgittertypen eingeordnet werden können. Damit ist prinzipiell die Systematik der Kristalle beendet, da die 230 Raumgruppen bereits alle überhaupt unterscheidbaren Symmetriemöglichkeiten im homogenen Diskontinuum erschöpfen.

Was leistet nun diese Systematik? Wie bereits eingangs bemerkt, beansprucht die aus den Transformationseigenschaften abgeleitete Systematik physikalische Bedeutung. In der Tat läßt sich leicht zeigen, daß sie nicht ein leerer Formalismus ist, sondern experimentell quantitativ prüfbare physikalische Aussagen macht.

Das erste, und man möchte fast sagen Triviale, was diese Systematik leistet, ist eine übersichtliche und für die Kristallbeschreibung zweckmäßige Ordnung des gesamten experimentellen Materials der makroskopischen, optisch-mikroskopischen und röntgenographischen Vermessungen der Kristalle, wobei die Systematik gleichsam als Kartothekregister fungiert. In diesem Zusammenhang tritt sofort eine wichtige experimentell prüfbare Folge der Hypothesen I und II zutage.

Die erschöpfende Systematik der 230 Raumgruppen enthält nämlich keinen Platz für Kristalle mit einer fünf, sieben oder höherzahligen Achse, ihre Existenz wäre somit ein Widerspruch zu den erwähnten Hypothesen. Es ist nun ein wesentlicher Erfolg der Theorie, daß, obwohl fünfzahlige Symmetrien in der Natur, insbesondere bei Pflanzen, keine Seltenheit sind, niemals ein Kristall mit einer derartigen Symmetrie gefunden werden konnte.

Aber nicht nur in dieser negativen Form der Struktureinschränkung haben sich die obigen Hypothesen bewährt, sondern es konnten aus ihnen auch quantitative Folgerungen gezogen werden, welche bei der röntgenographischen Kristallbestimmung experimentell geprüft und bestätigt werden konnten [1]).

Auch die empirisch bekannten Gesetze der makroskopischen Kristallographie, nämlich die Konstanz der Winkel zwischen Kristallflächen und Kanten sowie das Gesetz der rationalen Indices, ergeben sich als strenge Konsequenzen der Theorie. Trotz dieser großen Erfolge schien aber die geometrische Strukturtheorie der Kristalle prinzipiell nicht in der Lage, gerade diejenigen Fragen zu beantworten, welche vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus am meisten interessieren, nämlich die Fragen nach den Zusammenhängen zwischen chemischer Konstitution, Kristallbau und physikalischen Eigenschaften.

Es schien, daß diese Fragen erst dann erfolgreich diskutiert werden können, wenn nicht nur die Lagen der Atomschwerpunkte, sondern insbesondere die Elektronenkonfiguration im Kristall experimentell bestimmbar wären, aber auch in diesem günstigsten Fall durfte man nicht hoffen, durch die geometrische Strukturtheorie weiterzukommen, da gerade bezüglich der Elektronenkonfiguration ihre Grundhypothese II unsicher erschien; gemäß den Bohrschen Vorstellungen mußten ja die Elektronen in dauernder Bewegung sein, und man war unsicher, ob man sich vorstellen sollte, daß bezüglich der Elektronenkonfiguration der Kristall als streng homogen oder nur als statistisch homogen anzusehen sei.

Aus all dem gewann man den Eindruck, daß die geometrische Strukturtheorie der Kristalle lediglich formal geometrische Bedeutung habe und prinzipiell nichts über die physikalisch-chemischen Fragen des Kristallbaus, also nichts über „Kristallmoleküle“ und „Kristallradikale“ aussagen könne, da diese nur durch die Elektronenkonfiguration im Kristall definiert wären und gerade bezüglich der Elektronenkonfiguration die Anwendbarkeit der geometrischen Strukturtheorie unsicher schien.

Diese Auffassung erschien auch noch dadurch gestützt, daß die Einordnung der Kristalle in das Schema der Kristallklassen und Raumgruppen keineswegs immer die im Kristallbau ähnlichen Stoffe in je einer Gruppe vereinigte nnd die stark verschiedenen in verschiedene Gruppen fielen; wohl gab es Fälle, daß sehr ähnliche Substanzen in derselben

[1]) Vgl. hierzu K. Weissenberg, ZS. f. Krist. 62, 1. Mitteilung.

Raumgruppe kristallisieren, aber vielfach finden sich ähnliche Substanzen in verschiedenen Gruppen, und umgekehrt finden sich in derselben Gruppe Substanzen mit wesentlich verschiedenem Kristallbau und physikalisch-chemischen Eigenschaften. Ein markantes Beispiel dieser Art sind die Kristalle von Cu und NaCl, welche, obwohl gänzlich verschieden in Kristallbau, Habitus und Kohäsion, trotzdem in derselben Raumgruppe O_h^5 kristallisieren. — Im Gegensatz zu den obenerwähnten Anschauungen wollen wir nun nachfolgend zeigen, daß die lediglich auf die Transformationseigenschaften der Kristalle gegründete geometrische Strukturtheorie ohne Einführung einer Hypothese und ohne Kenntnis der Elektronenkonfiguration für die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution, Kristallbau und physikalischen Eigenschaften eine ebenso erschöpfende Systematik liefert wie die Systematik der 230 Raumgruppen für die Kristalle selbst.

Die genauere Untersuchung zeigt nämlich, daß die Systematik der 230 Raumgruppen nur zu grob ist und daß durch die Aufdeckung ihrer Feinstruktur die oben gesuchten Zusammenhänge klar hervortreten. Diese Feinstruktur wird in erschöpfender Weise freigelegt, indem wir für jede mit einem homogenen Diskontinuum verträgliche Symmetriegruppe nach den in ihr als Untergruppen enthaltenen Symmetriegruppen fragen.

Wir werden zeigen können, daß der so ermittelte Feinbau der Symmetriegruppe eines Objekts ein getreues Abbild ist für den gesuchten Feinbau des Objekts selbst.

Dieser Feinbau der Symmetriegruppen wurde nun erschöpfend durch ein Tabellenwerk I gegeben, welches für jede im Diskontinuum mögliche Symmetriegruppe alle in ihr enthaltenen Symmetriegruppen nach Haupt- und Untergruppen geordnet angibt.

Durch das Tabellenwerk I ist nun gleichzeitig eine Klassifikation der Punkte, Geraden und Ebenen im Diskontinuum gegeben, indem diejenigen Punkte, Geraden und Ebenen, deren Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der betreffenden Raumgruppe ist, vor den übrigen invariant[1]) ausgezeichnet sind und als Hauptpunkte, -geraden und -ebenen bezeichnet werden; diese bilden mit ihren strukturell gleichwertigen den Inhalt der erschöpfenden Systematik der Hauptgitter, welche als Verfeinerung der Systematik der 230 Raumgruppen den Feinbau

[1]) D. h. unabhängig vom Koordinatensystem, also invariant gegenüber beliebigen Koordinatentransformationen.

der Kristalle zum Ausdruck bringen und so den gesuchten Rahmen für die strenge Diskussion der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution, Kristallbau und physikalischen Eigenschaften abgeben.

Der wesentliche Inhalt des Tabellenwerkes I ist demnach gegeben durch:

A. die erschöpfende Darstellung der Feinstruktur der Symmetriegruppen durch Angabe aller in einer Symmetriegruppe enthaltenen Untergruppen und

B. die erschöpfende Systematik aller Hauptgitter.

Wir geben nachfolgend einen Überblick über dieses Tabellenwerk und schließen damit die Systematik der Kristalle ab.

Überblick über das Tabellenwerk I.

A. Die Symmetriegruppen und ihre Feinstruktur.

Es gibt im Diskontinuum vier, und nur vier verschiedene Kategorien von Symmetriegruppen, Σ_{III}, Σ_{II}, Σ_{I} und Σ_{0}, je nach der Anzahl 3, 2, 1 oder 0 linear unabhängiger Translationen, welche sie enthalten.

Dementsprechend besteht das Tabellenwerk I aus vier Teilen, auf die wir etwas genauer eingehen müssen, da sie die Grundlage für alle folgenden Überlegungen bilden.

Der erste Teil behandelt die Symmetriegruppen Σ_0. Es gibt 32, und nur 32 verschiedene Symmetriegruppen[1]) Σ_0, und jede Σ_0 kann als Untergruppen nur Symmetriegruppen Σ_0 enthalten. In diesem Teil wird also jede Symmetriegruppe Σ_0 als Symmetriehauptgruppe mit dem Symbol $\{\Sigma_0\}$ betrachtet und alle in ihr enthaltenen Σ_0 werden zusammengestellt[2]).

Der zweite Teil behandelt die Symmetriegruppen Σ_I.

In einer Symmetriegruppe Σ_I können nun nur Σ_I und Σ_0 als Untergruppen enthalten sein. In diesem Teil wird also jede Symmetriegruppe Σ_I als Symmetriehauptgruppe $\{\Sigma_I\}$ angesehen und alle in ihr enthaltenen Σ_I angegeben. Die Angabe der in $\{\Sigma_I\}$ enthaltenen Σ_0 wird aber jetzt wesentlich einfacher, da nicht mehr alle Σ_0, sondern nur die in $\{\Sigma_I\}$ enthaltenen Hauptsymmetriegruppen $\{\Sigma_0\}$ angegeben werden müssen; die übrigen in $\{\Sigma_I\}$ enthaltenen Σ_0 sind ja gleichzeitig in einer der angeführten Σ_0 enthalten, können also dem ersten Teil entnommen werden.

---

[1]) Es sind dies dieselben 32 Symmetriegruppen, die wir als die 32 Symmetriegruppen der Kristallklassen kennengelernt haben.

[2]) Vgl. K. Weissenberg, ZS. f. Krist. **62**, 2. Mitteilung, Tab. 5 und 6.

Der dritte Teil behandelt analog die Symmetriegruppen Σ_{II}.

In einer Symmetriegruppe Σ_{II}' können als Untergruppen nur Symmetriegruppen Σ_{II}, Σ_{I} und Σ_{0} vorkommen. In diesem Teil wird also jede Symmetriegruppe Σ_{II} als Symmetriehauptgruppe $\{\Sigma_{II}\}$ betrachtet, und alle in ihr enthaltenen Σ_{II} werden angegeben; die Angabe der in $\{\Sigma_{II}\}$ enthaltenen Σ_{I} und Σ_{0} wird wieder entsprechend vereinfacht, indem in diesem Teil nur die in $\{\Sigma_{II}\}$ enthaltenen Hauptsymmetriegruppen $\{\Sigma_{I}\}$ und $\{\Sigma_{0}\}$ angeführt werden, und die übrigen wieder dem zweiten bzw. ersten Teil des Tabellenwerkes entnommen werden können.

Der vierte und letzte Teil endlich behandelt analog die 230 Symmetriegruppen Σ_{III}, d. h. die Symmetriegruppen der Kristalle.

Analog wie oben ergibt sich, daß Σ_{III} als Untergruppen Σ_{III}, Σ_{II}, Σ_{I} und Σ_{0} enthalten kann; dieser Teil kann sich wieder begnügen, für jede $\{\Sigma_{III}\}$ alle in ihr enthaltenen Σ_{III} sowie alle in Σ_{III} enthaltenen Symmetriehauptgruppen $\{\Sigma_{II}\}$ $\{\Sigma_{I}\}$ und $\{\Sigma_{0}\}$ anzugeben; die übrigen in $\{\Sigma_{III}\}$ enthaltenen Σ_{II}, Σ_{I} und Σ_{0} lassen sich dann dem 3., 2. und 1. Teil des Tabellenwerkes entnehmen [1]).

B. Die Systematik der Hauptgitter.

Durch die Ordnung der Symmetriegruppen Σ_{0}, Σ_{I}, Σ_{II} und Σ_{III}, welche in der Symmetriegruppe des Kristalls enthalten sind nach Haupt- und Untergruppen, ist auch eine Klassifizierung und Ordnung der in jeder Raumgruppe zulässigen Punkt-, Geraden- und Ebenengitter vorgeschrieben. Um diese abzuleiten, müssen wir auf die Punktlagen im Diskontinuum und die aus ihnen durch die Symmetrieoperationen gebildeten Gitter strukturell gleichwertigen Punktlagen näher eingehen:

Wir denken uns zunächst einen Kristall einer bestimmten Raumgruppe (R. G.) gegeben. Da die Symmetriegruppe Σ_{III} des Kristalls durch die Raumgruppe bestimmt ist, so können wir uns explizite alle Symmetrieelemente der R. G. im Raum einzeichnen; zufolge der streng periodischen Homogenität des Diskontinuums tritt jedes Symmetrieelement in einer äquidistanten Parallelschar auf, so daß der ganze unendliche Raum von solchen Parallelscharen erfüllt ist.

Eine beliebige Punktlage im Raum des Diskontinuums kann nunmehr relativ zu diesen Symmetrieelementen durch Angabe ihrer Symmetrie, ihrer Zähigkeit und ihres Freiheitsgrades beschrieben werden, dabei ergibt sich:

---

[1]) Vgl. K. Weissenberg, ZS. f. Krist. **62**, 1. Mitteilung, Tabelle 4, sowie 2. Mitteilung, Tabellen 9 und 13.

1. Die Symmetrie einer Punktlage im Diskontinuum.

Jeder Punktlage P im Diskontinuum kommt eine bestimmte Symmetrie zu; diese läßt sich durch die Symmetriegruppe S_p der Punktlage P eindeutig kennzeichnen, welche alle und nur die Symmetrieelemente enthält, welche P und das Diskontinuum nur in sich überführen; die Symmetrie von S_p wird Symmetriebedingung von P genannt. Die Symmetriegruppe einer Punktlage P wird Punktsymmetriegruppe S_p genannt. Der Schnitt σ aller Symmetrieelemente von S_p wird Symmetriegebiet von P genannt.

Im obigen geometrischen Bild läßt sich für jede Punktlage P die zugehörige Symmetriegruppe S_p direkt ablesen; sie besteht nämlich aus allen und nur den Punktsymmetrieelementen, welche sich in P schneiden.

Man erkennt sofort, daß S_p stets eine von den Symmetriegruppen Σ_0 sein muß, welche in der Symmetriegruppe Σ_{III} des Diskontinuums enthalten ist[1]), und man bezeichnet nun diejenigen Σ_0, welche Symmetriegruppen einer Punktlage im Diskontinuum sind[2]), kurz als Punktsymmetriegruppen S_0.

In jeder Raumgruppe R. G. mit der Symmetriegruppe Σ_{III} (R. G.) sind nun gemäß Tabellenwerk I, 4. Teil, unter den in Σ_{III} (R. G.) enthaltenen Symmetriegruppen Σ_0 bestimmte als Symmetriehauptgruppen $\{\Sigma_0\}_i$ (für $i = 1, 2 \ldots i \ldots i_1$) ausgezeichnet. Hierdurch sind nun auch unter allen möglichen Punktlagen im Diskontinuum diejenigen als Hauptpunktlagen ausgezeichnet, deren Symmetriegruppe S_p mit einer der Symmetriehauptgruppen $\{\Sigma_0\}_i$ (für $i = 1, 2 \ldots i \ldots i_1$) der R. G. identisch

---

[1]) Jede Σ_q (für $q =$ I, II, III) führt ja jeden Punkt, also auch P, in unendlich viele Lagen über, kann also nicht mit S_p identisch sein, es bleiben also nur die Symmetriegruppen Σ_0 übrig; von diesen können aber wieder nur solche als S_p zugelassen werden, welche auch das Diskontinuum in sich überführen, also nur Symmetrieoperationen aus Σ_{III} enthalten.

[2]) Der Vollständigkeit halber muß hier noch bemerkt werden, daß nicht alle Symmetriegruppen Σ_0, welche in der Symmetriegruppe Σ_{III} des Diskontinuums enthalten sind, Punktsymmetriegruppen S_0 sind; enthält z. B. Σ_{III} eine sechszählige Drehachse C_6, so ist auch die in dieser sechszähligen Drehachse enthaltene zwei- und dreizählige Drehachse C_2 und C_3 je eine in Σ_{III} enthaltene Σ_0; diese beiden Σ_0 kommen aber als Symmetriegruppen einer Punktlage in der Raumgruppe nicht vor, denn jede Punktlage auf der Achse hat die Symmetriegruppe C_6 und nicht C_2 oder C_3. Für die nachfolgenden Überlegungen ist aber diese Bemerkung unwesentlich, da man zeigen kann, daß die Hauptsymmetriegruppen $\{\Sigma_0\}_i$ in jeder Raumgruppe Punktsymmetriegruppen sein müssen, also auch mit $\{S_0\}_i$ bezeichnet werden können. — Eine strenge und eingehende Darstellung dieser Verhältnisse ist in der zweiten Mitteitung des Verfassers in der ZS. f. Krist. **62**, 2. Mitteilung, 1925 gegeben.

ist. Wir definieren also die Hauptpunktlagen oder kurz die Hauptpunkte einer R. G. folgendermaßen:

Jede Punktlage, deren Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der betrachteten Raumgruppe R. G. ist, soll als Hauptpunkt $\{P\}$ der R. G. bezeichnet werden.

2. Der Freiheitsgrad einer Punktlage im Diskontinuum. Jeder Punktlage P und jeder Symmetriegruppe S_p wird ferner im Diskontinuum der Freiheitsgrad f zugeordnet, der dem Freiheitsgrad der Punktlage im Schnitt σ aller Punktsymmetrieelemente von S_p zukommt; je nachdem also σ ein Punkt, eine Gerade, eine Ebene oder der dreidimensionale Raum ist, hat f die Werte 0, 1, 2 oder 3.

3. Die Zähligkeit einer Punktlage im Diskontinuum. Läßt man auf eine beliebige Punktlage P alle Symmetrieoperationen der Symmetriegruppe Σ_{III} (R. G.) der betrachteten Raumgruppe R. G. wirken, so entsteht durch kaleidoskopartige Vervielfältigung ein unendliches Raumgitter strukturell gleichwertiger Punkte; die Anzahl solcher Punkte pro Elementarkörper wird Zähligkeit der Punktlage P genannt.

Die Tabellenwerke von A. Schoenflies, P. Niggli und R. Wyckoff stellen für alle 230 Raumgruppen eine erschöpfende Systematik jeder Punktlage mit ihrer Symmetriegruppe, Freiheitsgrad und Zähligkeit zusammen. Nachdem wir die einzelne Punktlage im Diskontinuum diskutiert haben, können wir dazu übergehen, das Gitter der strukturell gleichwertigen Punktlagen in einer Raumgruppe R. G. zu erörtern.

Ein Punktgitter, welches aus einer einzigen Punktlage durch Wirkung aller Symmetrieoperationen der Raumgruppe R. G. abgeleitet werden kann, wird einfaches Punktgitter der R. G. genannt.

Je nach der speziellen Lage des Ausgangspunktes relativ zu den Symmetrieelementen werden in einer Raumgruppe R. G. verschiedene einfache Punktgitter möglich sein. Unter diesen sind wieder diejenigen als einfache Hauptpunktgitter der R. G. ausgezeichnet, deren Ausgangspunkt ein Hauptpunkt der R. G. war. Wir erhalten somit für die einfachen Hauptgitter einer R. G. die folgende Definition:

Jedes aus einem Hauptpunkt durch Wirkung aller Symmetrieelemente der Raumgruppe R. G. abgeleitete Gitter wird als einfaches Hauptpunktgitter der R. G. bezeichnet.

Es seien nun $\{\Sigma_0\}_i$ (für $i = 1, 2 \ldots i \ldots v$) alle translationslosen Symmetriehauptgruppen der betrachteten R. G., dann können wir zunächst

in der R. G. die v verschiedenen einfachen Hauptgitter unterscheiden, welche man erhält, indem man je auf einen Punkt P mit der Symmetriegruppe $\{\Sigma_0\}_i$ (für $i = 1, 2 \ldots i \ldots v$) die sämtlichen Symmetrieoperationen der R. G. wirken läßt. Bilden wir nun alle Kombinationen 1^{ter}, 2^{ter}, i^{ter} bis v^{ter} Klasse dieser einfachen Hauptpunktgitter, so erhalten wir alle Hauptpunktgitter der betrachteten R. G., also neben den v einfachen (Kombinationen erster Klasse) noch die mehrfachen Hauptpunktgitter der R. G.

Die Systematik aller Hauptgitter der 230 Raumgruppen ist erschöpfend in einer Tabelle des Tabellenwerkes I zusammengestellt worden[1]); wir werden zeigen können, daß die Einordnung der Kristalle in diese Systematik der Gittertypen den vom physikalisch-chemischen Standpunkt gestellten Anforderungen genügt, indem die Kristalle mit analogem Kristallbau demselben Gittertypus, Kristalle mit verschiedenem Kristallbau verschiedenen Gittertypen angehören.

Beispiele für die einfachen Hauptpunktgitter sind zunächst die Bravaisgitter, aber auch das Diamantgitter, ferner das Zink- und Zinngitter, wie überhaupt die Gitter der meisten Metalle sind einfache Hauptgitter.

Beispiele mehrfacher Hauptgitter sind die Gitter von NaCl, ZnS (Zinkblende), ferner CaF_2 und andere mehr.

Die Ableitung zeigt, daß es im allgemeinen in derselben Raumgruppe eine größere Anzahl ganz verschiedener Hauptpunktgitter gibt, z. B. kommen das Cu- und das NaCl-Gitter als zwei verschiedene Hauptpunktgitter in derselben Raumgruppe vor.

Ergänzend seien noch zwei Sätze über Hauptpunktgitter erwähnt, welche von praktischer Bedeutung sind.

In jedem Hauptpunktgitter bildet jede Verbindungslinie zweier beliebiger Gitterpunkte mit ihren strukturell gleichwertigen einen kontinuierlich durch das ganze Gitter ins Unendliche gehenden Linienzug.

In jeder Raumgruppe Σ_{III} (R. G.) ist jede Punktlage niedrigster Zähligkeit und jede Punktlage niedrigsten Freiheitsgrades eine Hauptpunktlage, ihre Symmetriegruppe somit eine Hauptsymmertriegruppe $\{\Sigma_0\}$ der betreffenden Raumgruppe Σ_{III} (R. G.). Jede dieser Punktlagen bildet daher mit ihren strukturell gleichwertigen ein einfaches Hauptgitter.

Dieselben Betrachtungen, welche hier für Punktlagen gegeben wurden, können auch für Gerade und Ebenen im Diskontinuum ganz

---

[1]) Vgl. dazu K. Weissenberg, ZS. f. Krist. 62, 1. Mitteilung, Tabelle 4.

analog durchgeführt werden und führen dann zu den Hauptgeraden- und Hauptebenengittern.

Da den Hauptpunktgittern bisher die größte praktische Bedeutung zukommt, werden diese auch Hauptgittertypen schlechthin genannt.

Auf Grundlage der im Tabellenwerk I gegebenen Ergänzung der geometrischen Strukturtheorie können wir dazu übergehen, die Analyse des Kristallbaus in strenger Form abzuleiten.

Das Tabellenwerk I gibt also prinzipiell erschöpfende Auskunft über alle Symmetrieverhältnisse, die in homogenen Diskontinuis, also in Kristallen, möglich sind und stellt somit den wesentlichen Inhalt der geometrischen Strukturtheorie der Kristalle dar.

Wir können nun dazu übergehen, auf Grundlage dieses Tabellenwerkes eine Analyse des Kristallbaus in strenger Form durchzuführen. Dies soll in der dritten Mitteilung versucht werden.

Dem Elektrophysikausschuß und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft wie der van 't Hoffschen Stiftung bin ich für die Bewilligung von Geldmitteln für diese Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Kristallbau und chemische Konstitution.

3. Mitteilung.

Die Analyse des Kristallbaues.

Von **K. Weissenberg** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 23. Juli 1925.)

Es wird gezeigt, wie der Kristallbau durch Einführung zweier neuer Begriffe, der Inseln und Dynaden, in einem Tabellenwerk II einfach beschrieben werden kann. Der zunächst nur in Dampf und Lösung definierte Molekularbegriff wird in strenger Form als Begriff der Dynaden auf den Kristall übertragen. Die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Kristallbau lassen sich so auf die einfachere und quantitativ faßbare Frage nach der Beziehung zwischen den chemischen Molekülen und Radikalen in Dampf und Lösung und den Dynaden im Kristall zurückführen und experimentell erforschen. Hierbei zeigt sich in prägnanter Weise die physikalische Bedeutung der Transformationseigenschaften, d. h. hier der Symmetrie, des Kristalls, wie sie im Tabellenwerk I der II. Mitteilung wiedergegeben ist: es ergibt sich nämlich, daß der geometrische und dynamische Aufbau des Kristalls (d. h. sein Aufbau aus Inseln und Dynaden) genau dem Aufbau der Symmetriegruppe des Kristalls aus den in ihr enthaltenen Untergruppen entspricht.

Die Inseln im Gitter. Zur Beschreibung des Kristallbaues führen wir einen neuen Begriff ein, welcher es ermöglicht, den Kristallbau hypothesenfrei zu analysieren und auf den Aufbau der entsprechenden Symmetriegruppe zurückzuführen.

Der neue Begriff wird durch die folgende Definition eingeführt.

Eine beliebig im Gitter eines Kristalls herausgegriffene Menge M von Partikeln soll eine Partikelgruppe genannt werden, wenn jede mit ihr strukturell gleichwertige Menge alle oder keine Partikel mit M gemeinsam hat.

Um die durch obige Definition postulierte Isoliertheit der gleichwertigen Partikelgruppen im Gitter anzudeuten, werden sie auch Inseln genannt. Gemäß dieser Definition zerfällt die Gesamtheit der Symmetrieoperationen eines Kristalls bezüglich jeder Insel in zwei scharf getrennte Kategorien:

Die eine führt die Insel nur in sich über und wird geometrisch in der Symmetriegruppe der Insel zusammengefaßt, sie regelt den Inselbau und stellt gleichsam das auf der Insel herrschende Gesetz dar, dem die Anzahl und die relativen Lagen aller strukturell gleichen Partikeln der Insel unterworfen sind.

Die andere Kategorie enthält sämtliche übrigen Symmetrieoperationen des Kristalls, von denen jede die Insel in eine andere, strukturell gleichwertige, Insel überführt, welche mit der ersteren keine Partikel gemeinsam hat; diese zweite Kategorie regelt also die Beziehungen zwischen den verschiedenen strukturell gleichwertigen Inseln im Kristall, gibt also das Prinzip des Kristallbaus aus strukturell gleichen Inseln an.

Die Gesamtsymmetriegruppe des Kristalls wird also durch jede Insel in zwei Teile zerlegt, und zwar in die Symmetriegruppe, welche den Inselbau, und in den Rest, welcher den Kristallbau aus strukturell gleichwertigen Inseln beherrscht.

Der neu eingeführte Begriff der Inseln erfaßt die Gesamtheit der Objekte, deren Aufbau durch eine Symmetriegruppe des Kristalls geregelt wird; als Grenzen enthält er einerseits jede einzelne als unteilbar gedachte materielle Partikel des Kristalls und andererseits den ganzen Kristall; er bestimmt also gerade alle die zu dem Tabellenwerk I gehörigen Objekte. Einige Beispiele mögen den Inselbegriff noch erläutern:

Im $CaCO_3$-Gitter bildet z. B. jede CO_3-Gruppe eine Insel, da die herausgegriffene CO_3-Menge mit keiner strukturell gleichwertigen eine Partikel gemeinsam hat; hingegen bildet $CaCO_3$ keine Insel, da es zu jeder herausgegriffenen $CaCO_3$-Menge mindestens eine mit ihr strukturell gleichwertige gibt, welche mindestens eine, aber nicht alle Partikeln mit ihr gemeinsam hat.

Ähnlich ist der Fall im NaCl-Gitter; hier ist jede Partikel für sich eine Insel, aber die Menge NaCl ist keine Insel, aus dem gleichen Grunde wie oben, auch gibt es keine Menge Na_xCl_y (für $0 < x < \infty$ und $0 < y < \infty$), welche eine Insel wäre.

Die strenge Analyse des Kristallbaues mit Hilfe des Inselbegriffes kann nun in erschöpfender Form im Anschluß an das Tabellenwerk I durch ein zweites Tabellenwerk wie folgt gegeben werden.

Das Tabellenwerk II selbst kann hier nicht wiedergegeben werden da es sehr umfangreich ist, wir berichten aber nachfolgend über seinen Inhalt, indem wir uns zunächst einen Überblick verschaffen und dann auf die spezielleren Tabellen eingehen.

Überblick über das Tabellenwerk II. Es gibt gemäß dem Tabellenwerk I im Diskontinuum vier und nur vier verschiedene Kategorien von Symmetriegruppen Σ_{III}, Σ_{II}, Σ_{I} und Σ_{0}, je nach der Anzahl von 3, 2, 1 oder 0 linearen, unabhängigen Translationen, welche in der Symmetriegruppe als Deckoperationen vorkommen.

Dementsprechend gibt es auch vier und nur vier Kategorien von Inseln J_{III}, J_{II}, J_I und J_0, die entsprechend ihrem Aufbau bezeichnet werden, und zwar möchten wir folgende Namen vorschlagen, für:

J_0 Mikroinsel,
J_I Inselkette,
J_{II} Inselnetz,
J_{III} Inselraumgitter.

Jede herrschende Symmetriegruppe einer Insel schreibt für den Inselbau bestimmte Ganzzahligkeits-, Anordnungs- und Symmetrieverhältnisse vor, die in der Tabelle angegeben sind, derart, daß die allgemeine Formel für die Partikelgruppe der Insel direkt abgelesen werden kann.

Den vier Teilen des Tabellenwerkes I, welche der Reihe nach die Symmetriegruppen Σ_0, Σ_I, Σ_{II} und Σ_{III} behandeln, entsprechen nun ganz genau die vier Teile des Tabellenwerkes II, welche der Reihe nach die Inseln J_0, J_I, J_{II} und J_{III} darstellen; das Tabellenwerk II hat daher genau denselben vierteiligen Aufbau wie das Tabellenwerk I. Wir geben denselben nachfolgend wieder und führen gleichzeitig die Sätze auf, welche im Zusammenhang mit dem Tabellenwerk streng abgeleitet wurden.

1. Die Mikroinseln J_0. Nur die Mikroinseln J_0 enthalten endlich viele Atome und ein endliches Volumen. Bezeichnet

$|E|$ seinen materiellen Inhalt des Elemantarkörpers,
$|J_0|$ den materiellen Inhalt einer Mikroinsel,
n die Anzahl der im Elementarkörper gefundenen chemischen Bruttoformeln der kristallisierenden Substanz,
$n_{R.G.}^{(min)}$ die kleinste in der Raumgruppe R. G. des Kristalls zulässige Anzahl strukturell gleichwertiger Punkte,

so gilt

$$|J_0| \leq \frac{|E|}{n_{R.G.}^{(min)}},$$

oder anders ausgedrückt:

$$|J_0| \leq \frac{n}{n_{R.G.}^{(min)}} \text{ (chemische Bruttoformel)},$$

d. h. in Worten: Der Kristall enthält pro Elementarkörper mindestens so viel strukturell gleichwertige Mikroinseln, wie die kleinste Anzahl strukturell gleichwertiger Punktlagen im Elementarkörper angibt.

Jede Mikroinsel ist daher höchstens in der Größenordnung eines Elementarkörpers, also relativ zum Kristall verschwindend klein; dies soll durch den Namen Mikroinsel angedeutet werden.

2. Die Inselketten J_I. Die Inselketten J_I enthalten stets ∞^1 Atome und erstrecken sich // einer Translationsrichtung, also // zu einer möglichen Kristallkante ins ∞; sie lassen sich stets als eine ∞ Kette von Mikroinseln J_0 auffassen.

3. Die Inselnetze J_{II}. Die Inselnetze J_{II} enthalten stets ∞^2 Atome und erstrecken sich nach allen Richtungen // einer möglichen Kristallfläche ins ∞; sie können stets als ein ∞ Netz von Mikroinseln J_0 aufgefaßt werden.

4. Die Inselraumgitter J_{III}. Die Inselraumgitter J_{III} enthalten stets ∞^3 Atome und erstrecken sich nach allen Raumrichtungen ins ∞; sie können stets als ein ∞ Raumgitter von Mikroinseln J_0 aufgefaßt werden.

Der spezielle Teil des Tabellenwerkes II wird auf Grund des Satzes (40) ZS. f. Krist. **62**, 87, 1925 abgeleitet (ebendort Beweis).

Jede Insel J mit der Symmetriegruppe Σ kann solche und nur solche Partikeln p und Inseln i enthalten, deren Symmetriegruppe Σ_p bzw. Σ_i in Σ enthalten ist.

Der materielle Aufbau jeder Insel J entspricht also genau dem im Tabellenwerk I angegebenen Aufbau der sie beherrschenden Symmetriegruppe Σ.

Dieser Satz ermöglicht das Tabellenwerk II quantitativ aus dem Tabellenwerk I abzuleiten und führt dabei insbesondere zu den folgenden beiden Angaben.

Erstens: zu jeder Symmetriegruppe Σ des Tabellenwerkes I wird die allgemeine Strukturformel sowie die Bruttoformel des materiellen Inhalts aller Inseln J_Σ angegeben, deren Bau durch die spezielle Symmetriegruppe Σ beherrscht wird. — Jede einzelne der vier Inselkategorien J_0, J_I, J_{II} und J_{III} wird dadurch in eine mehr oder minder große Anzahl von Inseltypen aufgeteilt, die Inseln J_0 z. B. in 32, die Inseln J_{III} in 230, so daß das Tabellenwerk II eine erschöpfende Systematik aller, bezüglich ihres Inselbaues entsprechend der herrschenden Symmetriegruppe verschiedenen, Inseln enthält.

Zweitens wird die Feinstruktur jeder Insel J, d. h. alle in ihr enthaltenen Inseln angegeben, insbesondere also auch alle im Kristall möglichen Inseln, da ja der Kristall stets als Insel J_{III} aufgefaßt werden kann.

Diese Angabe entspricht genau der im Tabellenwerk I analogen, wo zu jeder Symmetriegruppe Σ alle in ihr enthaltenen Symmetriegruppen angegeben sind, und da überdies nach obigem Satz der Inselbau einer Insel J_Σ mit der Symmetriegruppe Σ genau dem Aufbau von Σ aus den in ihr enthaltenen Symmetriegruppen entspricht, so läßt sich diese zweite

Angabe des Tabellenwerkes II unmittelbar an das Tabellenwerk I anschließen; insbesondere läßt also der vierte Teil des Tabellenwerkes II direkt alle Inseln J_{III} und diejenigen Inseln J_{II}, J_I und J_0 ablesen, welche von Symmetriehauptgruppen $\{\Sigma_{II}\}$, $\{\Sigma_I\}$ und $\{\Sigma_0\}$ beherrscht werden. Die übrigen Inseln J_{II}, J_I und J_0, die also von Symmetrieuntergruppen beherrscht werden, sind in den oben ermittelten Inseln enthalten und können mit Hilfe der drei ersten Teile des Tabellenwerkes II abgelesen werden, in welchen ja auch alle in den Symmetriehauptgruppen $\{\Sigma_{II}\}$, $\{\Sigma_I\}$ und $\{\Sigma_0\}$ enthaltenen Untergruppen angegeben sind. Damit ist der wesentliche Inhalt des Tabellenwerkes II erschöpft und der Aufbau eines Kristalls aus Inseln J_0, J_I, J_{II} und J_{III} quantitativ auf den Aufbau der Symmetriegruppe des Kristalls aus den in ihr enthaltenen Symmetriegruppen Σ_0, Σ_I, Σ_{II} und Σ_{III} zurückgeführt.

Wir können von diesem Standpunkt die tiefere Bedeutung der im Tabellenwerk I abgeleiteten Hauptgitter für den Kristallbau erkennen, indem wir die Systematik der Symmetrie-Haupt- und -Untergruppen auch auf die Inseln übertragen und aus der Gesamtheit der Inseln im Gitter die Hauptinseln begrifflich herausheben.

Systematik der Inseln im Kristall. Um unter den vielen geometrisch möglichen Inseln eines Kristalls diejenigen herauszufinden, denen eine physikalische Bedeutung zukommt, ist eine detaillierte Begriffsbildung und Diskussion ihrer Transformationseigenschaften und ihres materiellen Inhalts notwendig. Hier also muß zum ersten Male außer den Transformationseigenschaften ein neuer systematischer Gesichtspunkt, nämlich der materielle Inhalt eingeführt und damit eigentlich das Gebiet der rein geometrischen Strukturtheorie überschritten werden.

Die physikalische Bedeutung dieses Schrittes liegt darin, daß zur Analyse des Kristallbaues nunmehr nicht nur die Transformationseigenschaften des Kristalls allein, sondern auch seine chemische Zusammensetzung und seine Dichte herangezogen wird; oder vom experimentellen Standpunkt heißt das, daß außer den Ergebnissen der Röntgenogramme des Kristalls allein (welche seine Transformationseigenschaften bestimmen) auch noch die Ergebnisse der quantitativen chemischen Analyse des Kristalls benutzt werden.

Die Berücksichtigung der Transformationseigenschaften und des materiellen Inhalts der Inseln, führt notwendig zur Unterscheidung der Inseln nach folgenden sechs Gesichtspunkten:

1. Erster Gesichtspunkt: Die Symmetriegruppe Σ der Insel J_Σ.

α) Nach der Anzahl 0, 1, 2 oder 3 der voneinander unabhängigen Translationen, welche die Symmetriegruppe Σ der Insel enthält, ergibt sich, wie bereits erwähnt, die Unterscheidung von: J_0, J_I, J_II und J_III und dann

β) die feinere Systematik entsprechend der speziellen Symmetriegruppe Σ_0, Σ_I, Σ_II und Σ_III.

2. Zweiter Gesichtspunkt: Das Verhältnis der Symmetriegruppe Σ der Insel J_Σ zur Symmetriegruppe (Raumgruppe) Σ_III (R.G.) des Kristalls. (Symmetrie-, Haupt- und Untergruppen.)

α) Diejenigen Inseln, deren Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe der Σ_III (R.G.) ist, werden durch das Symbol $J_{\{\Sigma\}}$ hervorgehoben, während alle übrigen Inseln einfach mit J_Σ bezeichnet werden.

β) Diejenigen Inseln, deren Symmetriegruppe gleichzeitig die Symmetriegruppe eines Punktes, einer unbegrenzten Geraden, einer unbegrenzten Ebene, eines unbegrenzten dreidimensionalen Raumes der Σ_III (R.G.) sind, werden mit J_{S_0}, J_{S_I}, J_{S_II} bzw. J_{S_III} bezeichnet, während die Inseln J_Σ, deren Σ diese Eigenschaft nicht zukommt, der Reihe nach mit $J_{\mathfrak{S}_0}$, $J_{\mathfrak{S}_\mathrm{I}}$, $J_{\mathfrak{S}_\mathrm{II}}$ bzw. $J_{\mathfrak{S}_\mathrm{III}}$ bezeichnet werden [1]).

3. Dritter Gesichtspunkt: Der materielle Inhalt der Insel J_Σ. Eine Insel, welche nur aus einer Partikelart besteht, wird als homogene Insel durch das Symbol i_Σ gekennzeichnet [2]); jede andere Insel J_Σ läßt sich als Summe von Inseln i_Σ auffassen.

4. Vierter Gesichtspunkt: Das Verhältnis des materiellen Inhalts der Insel zum materiellen Inhalt des Kristalls.

α) Je nachdem der materielle Inhalt der Insel endlich, also im Verhältnis zum ∞ ausgedehnten Kristall verschwindend klein ist oder nicht, unterscheiden wir die Mikro-Inseln J_0 von den Makro-Inseln J_ϱ (für $\varrho =$ I, II oder III).

β) Jede Insel, welche die Eigenschaft hat, daß der ganze Kristall als ihr Multiplum aufgefaßt werden kann, wird als M-Insel (molekülartige Insel), alle übrigen als R-Inseln (radikalartige Inseln) bezeichnet.

5. Fünfter Gesichtspunkt: Das Verhältnis des materiellen Inhalts der Insel J_Σ zum materiellen Inhalt der atomreichsten Insel $\{J_\Sigma\}$, welche von der Symmetriegruppe Σ der betrachteten

[1]) Die $J_\mathfrak{S}$ haben für den Kristallbau nur eine untergeordnete Bedeutung, sie sind stets in J_S enthalten; für die Diskussion der Isomerieverhältnisse ist aber ihre Berücksichtigung wesentlich.

[2]) Eine vollständige Aufzählung aller i_{Σ_0} findet sich mit Abbildungen bei R. Wykoff, l. c.

Insel im Kristall beherrscht wird. Die zu einer Symmetriegruppe Σ_ϱ im Kristall gehörigen (d. h. von ihr beherrschten) Inseln $J_\varrho^{(\nu)}$ (für $\nu = 1, 2 \ldots \nu \ldots \nu_1$) können verschiedenen materiellen Inhalt haben; alle Inseln $J_\varrho^{(\nu)}$ lassen sich jedoch bezüglich ihres materiellen Inhalts auf eine Matrixinsel $\{J_\varrho\}$ zurückführen, in der der materielle Inhalt jeder $J_\varrho^{(\nu)}$ enthalten ist. Die zu einer Symmetriegruppe gehörige atomreichste Insel ist stets eine solche Matrixinsel.

Ein besonderes Interesse im Kristallbau bieten natürlich die Matrixinseln der Symmetriehauptgruppen, die entsprechend mit $\{J_{(\varrho)}\}$ bezeichnet werden.

6. Sechster Gesichtspunkt: Die Beziehung der Inseln zum Hauptgitter. Ist ein beliebiges Kristallgitter räumlich explizite gegeben, so kann man im allgemeinen von diesem Gitter zu einem einfacheren übergehen, indem man den materiellen Inhalt des Gitters zu Mikroinseln zusammenfaßt und jede Mikroinsel dann durch ihren Schwerpunkt ersetzt.

Dieser Vorgang, bei dem je eine Mikroinsel durch ihren Schwerpunkt ersetzt wird, soll Reduktion des Gitters genannt werden.

Die Reduktion eines Gitters bringt aber dann und nur dann eine Vereinfachung, wenn die in ihrem Schwerpunkt zusammengefaßte Mikroinsel mehr als eine Partikel enthielt. Jedes Gitter also, in welchem es keine Mikroinsel gibt, welche mehr als eine Partikel enthält, ist demnach irreduzibel (d. h. kann durch Reduktion nicht mehr vereinfacht werden) und bildet einen eigenen Gittertyp, der als irreduzibles Punktgitter bezeichnet wird.

Sucht man nun alle irreduziblen Punktgitter, so erhält man gerade alle und nur die oben als Hauptpunktgitter angeführten [1]). Es gilt somit der Satz: Irreduzible Punktgitter und Hauptpunktgitter sind identisch.

Wird durch Reduktion der materielle Inhalt eines Kristalls in einem Hauptpunktgitter zusammengefaßt, so werden die in je einem Hauptpunkt zusammengefaßten Mikroinseln als die Mikrohauptinseln des Gittertypus bezeichnet.

---

[1]) Daß in der Tat ein Hauptpunktgitter keine Mikroinsel mit zwei oder mehr Partikeln enthalten kann, folgt unmittelbar aus folgender Überlegung. Wäre J_0 eine Mikroinsel im Hauptgitter, welche die zwei Partikeln P_1 und P_2 enthält, so müßte ihre Symmetriegruppe $\Sigma_0^{(J)}$ die beiden Symmetriegruppen $\Sigma_0(P_1)$ und $\Sigma_0(P_2)$ enthalten; nun sind aber $\Sigma_0(P_1)$ und $\Sigma_0(P_2)$ im Hauptgitter definitionsgemäß Hauptsymmetriegruppen und können daher nicht in einer anderen Symmetriegruppe $\Sigma_0^{(J)}$ enthalten sein; die Annahme einer Mikroinsel in einem Hauptgitter, die mehr als eine Partikel enthält, führt also zu einem Widerspruch.

Die Gitterpunkte des Hauptpunktgitters sind demnach nichts anderes als die Schwerpunkte der Hauptmikroinseln des Kristalls, und ihre Lage im Raume kennzeichnet lediglich den Kristallbau, wobei von der Feinstruktur, d. h. vom Aufbau der Mikroinseln selbst abstrahiert ist[1]).

Der oben für die Mikroinseln J_0 angegebene Reduktionsprozeß läßt sich auch auf die Makroinseln J_I, J_II und J_III anwenden und führt speziell bei den Inselketten J_I zu den irreduziblen Geradengittern, wobei jede J_I durch ihre Schwergerade ersetzt ist, bei den Inselnetzen J_II zu den irreduziblen Ebenengittern, wobei jede J_II durch ihre Schwerebene ersetzt ist; für die Inselraumgitter J_III wird der Reduktionsprozeß trivial. Der für irreduzible Punktgitter oben formulierte Satz gilt allgemein in der Form:

Die irreduziblen Gitter sind mit den entsprechenden Hauptgittern identisch.

Nunmehr können wir streng die Hauptinseln definieren, welche, wie wir zeigen werden, für den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und Kristallbau von entscheidender Bedeutung sind.

Wird nun der materielle Inhalt eines Kristalls auf ein Hauptgitter reduziert, so bilden die in je einem Hauptpunkt, bzw. Hauptgeraden, bzw. Hauptebene, bzw. Hauptraum zusammengefaßten Inseln je eine Hauptinsel.

Wir erhalten so die Hauptinseln des Kristalls[2]), für welche wir die nachfolgenden Bezeichnungen vorschlagen möchten:

$[J_{(\Sigma_0)}]$ als Mikrohauptinseln,
$[J_{(\Sigma_\mathrm{I})}]$ „ Hauptketteninseln,
$[J_{(\Sigma_\mathrm{II})}]$ „ Hauptnetzinseln und
$[J_{(\Sigma_\mathrm{III})}]$ „ Hauptraumgitterinseln.

Aus der Definition der Hauptinseln folgt direkt, daß ihre Symmetriegruppe eine Symmetriehauptgruppe des Kristalls, also $\{\Sigma\}$ sein muß, daß $\{\Sigma_\mathrm{III}\}$ mit der Symmetriegruppe des Kristalls und $[J_{(\Sigma_\mathrm{III})}]$ mit dem Kristall identisch ist.

---

[1]) Durch die Reduktion jedes Kristalls auf sein irreduzibles Punktgitter wird erreicht, daß die Substanzen mit analogem Kristallbau in demselben irreduziblen Punktgitter zusammengefaßt werden können, auch wenn ihre Moleküle ganz verschieden aufgebaut sind.

[2]) Es muß erwähnt werden, daß häufig, jedoch nicht immer, die oben definierten Hauptinseln mit den Matrixinseln der Symmetriehauptgruppen des Kristalls identisch sind.

Zu denselben Hauptpunktgittern kann man auch auf einem anderen Wegen gelangen:

Denkt man sich jedes Atom entsprechend seinem Freiheitsgrad im Gitter (d. h. also innerhalb seines Symmetriegebietes) unter Aufrechterhaltung der Symmetriegruppe des Kristalls frei beweglich und führt nun eine Vereinfachung des Gitters dadurch herbei, daß man auf diesen Wegen möglichst viele Atome zusammenfallen läßt, so erhält man als Abschluß dieses Reduktionsprozesses notwendigerweise wieder eins der oben abgeleiteten Hauptpunktgitter, da man streng zeigen kann, daß auf diesem Wege alle und nur solche Atome zusammenfallen können, die in je einer Mikroinsel J_0 des Kristalls enthalten sind.

Da durch die oben unter den Gesichtspunkten 1 bis 6 angegebenen Unterscheidungen prinzipiell die Systematik der Inseln auf Grund ihrer Transformationseigenschaften und ihres materiellen Inhalts als Kombination dieser sechs Gesichtspunkte gekennzeichnet, schließen wir hiermit die allgemeine systematische Betrachtung ab und gehen dazu über die Hauptinseln genauer zu erläutern, da gerade die Hauptinseln sich als die Bindeglieder zwischen chemischer Konstitution und Kristallbau bewährt haben.

Die Hauptinseln im Kristall. Um zunächst in großen Zügen die Zusammenhänge zwischen Kristallbau und chemischer Konstitution anschaulicher zu machen, sei vorwegnehmend bemerkt, daß die Mikrohauptinseln einerseits in einfachen, durch die chemische Konstitution der kristallisierenden Substanz gegebenen Beziehungen zu den chemischen Molekülen und Radikalen in Dampf und Lösung stehen, und andererseits in einfacher, durch das zugehörige Hauptpunktgitter gegebener Beziehung zum Kristall selbst. Die Beziehungen der Hauptmikroinseln zu den chemischen Molekülen und Radikalen in Dampf und Lösung können durch die röntgenographischen Strukturbestimmungen experimentell ermittelt und dabei die wirksamen Beziehungen zwischen Kristallbau und chemischer Konstitution erforscht werden. Auch die übrigen Hauptinseln, also die Hauptketten-, Hauptnetz- und Hauptraumgitterinseln sind von besonderem praktischen Interesse. Es läßt sich nämlich zeigen, daß es stets nur eine Hauptraumgitterinsel geben kann und diese mit dem ganzen Kristall identisch sein muß, und daß ferner bei nadelförmigen Kristallen // zur Nadelachse bzw. bei plättchenförmigen Kristallen // zur Plättchenebene stets Hauptketten- bzw. Hauptnetzinseln liegen. Die Hauptinseln $[J_{\{\Sigma_I\}}]$, $[J_{\{\Sigma_{II}\}}]$ und $[J_{\{\Sigma_{III}\}}]$ vermitteln also die Beziehungen zum Kristallhabitus und den Kohäsionseigenschaften der Kristalle.

Diese oben angedeuteten Beziehungen der Hauptinseln zur chemischen Konstitution und zum Kristallbau erfordern vor ihrer quantitativen Präzisierung noch eine eingehendere systematische Betrachtung der Hauptinseln und Hauptgitter, wie sie nachfolgend gegeben ist.

Die Hauptinseln und Hauptgitter. Die Bestimmung der Hauptinseln und Hauptgitter eines Kristalls läßt sich schematisch in drei Schritten durchführen:

Der erste Schritt hat die Transformationseigenschaften, also die Symmetriegruppe des Kristalls festzustellen. Dies kann so geschehen, daß am makroskopischen Kristall durch goniometrische Vermessung und Ätzfiguren die Kristallklasse bestimmt wird, sodann am einfachsten mit Hilfe der Schichtlinienbeziehung die Translationsperioden und damit den Elementarkörper und schließlich aus der Statistik der Auslöschungen mit Hilfe der Niggli[1])-Tabellen die Raumgruppe. Damit sind prinzipiell die Transformationseigenschaften, d. h. die Symmetriegruppe des Kristalls quantitativ gegeben.

Der zweite Schritt hat den materiellen Inhalt des Elementarkörpers zu bestimmen; dies kann dadurch geschehen, daß zunächst durch eine quantitative chemische Analyse die chemische Bruttoformel und mit Hilfe des spezifischen Gewichts des Kristalls nach der Braggschen Gleichung die Anzahl n der chemischen Bruttoformeln im Elementarkörper berechnet wird.

Der dritte Schritt legt die Transformationseigenschaften, d. h. die Symmetrie der einzelnen Atomlagen mit Hilfe der Nigglitabellen und der gefundenen Zahl n fest; eine Bestimmung der Atomabstände, also der Parameterwerte innerhalb des Symmetriegebietes der Atomlagen, ist jedoch nicht erforderlich.

Der vierte Schritt führt zur Bestimmung der Hauptgitter und Hauptinseln des Kristalls. Hierzu werden dem Tabellenwerk I zunächst alle in der Raumgruppe des Kristalls zulässigen Hauptgitter entnommen und dann mit Hilfe des Tabellenwerkes II bestimmt, auf welche Hauptgitter der materielle Inhalt des Kristalls reduziert werden kann. Hiermit ist prinzipiell die eingangs gestellte Aufgabe quantitativ gelöst und alle mit den experimentellen Daten verträglichen Hauptgitter und Hauptinseln bestimmt.

---

[1]) Vgl. P. Niggli, Geom. Krist. Leipzig 1919, Verlag Borntträger. Die Translationen sind hier in die Symmetriegruppe des Kristalls einbegriffen, da sie ja auch in unserem Sinne Symmetrieoperationen sind.

Bei einfachen Substanzen führt dieser Weg zu einer eindeutigen Bestimmung, und nur in verhältnismäßig seltenen Fällen bleiben mehrere Alternativen zur Diskussion.

Das Verständnis des Kristallbaues und der Zusammenhänge zwischen ihm und der chemischen Konstitution kann nun noch wesentlich gefördert werden, wenn man auf die Systematik der Hauptinseln auch alle unter 1. bis 5. aufgezählten Gesichtspunkte anwendet; wir können uns dabei auf die Diskussion von 4. beschränken, da die übrigen teils bei der Begriffsbildung von 6. schon berücksichtigt, teils von verhältnismäßig geringem praktischen Interesse sind [1]).

Die Unterscheidung der Hauptinseln nach 4., also nach der Beziehung ihres materiellen Inhalts zum materiellen Inhalt des Kristalls, ergibt:

Liegt ein einfaches Hauptpunktgitter vor, wird also der ganze materielle Inhalt eines Kristalls in ein Hauptpunktgitter aus lauter strukturell gleichartigen Punkten zusammengefaßt, so sind die dabei gebildeten Hauptmikroinseln notwendig, *M*-Hauptinseln (molekülartige Inseln); ein einfaches Hauptpunktgitter soll daher auch als *M*-Hauptpunktgitter bezeichnet werden. Beispiele hierfür sind der Harnstoffkristall, Pentaerytrit, Hexamethylentetramin, bei denen die Molekülschwerpunkte ein einfaches, also ein *M*-Hauptpunktgitter bilden.

Liegt hingegen ein mehrfaches Hauptpunktgitter vor, wird also der materielle Inhalt in mehreren strukturell verschiedenen Hauptpunkten gesammelt, so kann jede dabei gebildete Hauptmikroinsel nur eine *R*-Hauptinsel, d. h. eine radikalartige Hauptinsel sein; ein mehrfaches Hauptpunktgitter wird daher auch als *R*-Hauptpunktgitter bezeichnet.

Beispiele hierfür sind Kristalle vom Typus Na Cl und $CaCO_3$ usw., deren materieller Inhalt nicht auf ein einfaches Hauptpunktgitter reduziert werden kann; die Reduktion führt vielmehr auf ein mehrfaches, also *R*-Hauptpunktgitter, dessen Hauptpunkte von den Radikalschwerpunkten Na und Cl einerseits bzw. Ca und CO_3 andererseits besetzt sind. Die analogen Begriffsbildungen können auch für die Hauptgeraden, Hauptebenen und Hauptraumgitter durchgeführt werden. Wieder ist die für die Hauptmikroinseln und Hauptpunktgitter durchgeführte Unterscheidung im Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der kristallisierenden

---

[1]) Nebenbei sei bemerkt, daß z. B. die $J_{\mathfrak{S}}$ niemals Hauptinseln sein können, da $\mathfrak{S}$ nicht Symmetriehauptgruppe in der Raumgruppe des Kristalls sein kann; den $J_{\mathfrak{S}}$ kommt wahrscheinlich im Kristallbau keine selbständige Bedeutung zu.

Substanz [1]), die für die Hauptketten-, Hauptnetz- und Hauptraumgitterinseln und entsprechenden Hauptgitter durchgeführte Unterscheidung, wie bereits oben erwähnt, für den Kristallhabitus und die Kohäsionseigenschaften von praktischer Bedeutung.

Wir schließen nunmehr die geometrische Analyse des Kristallbaues ab und fragen uns nach der physikalischen Bedeutung der Inseln und damit nach der physikalischen Bedeutung der ganzen, oben abgeleiteten, Systematik.

Um diese Frage zu beantworten, ist es notwendig, den dynamischen Aufbau des Kristalls zu studieren und dabei das Gewirr des interatomaren Kräftespiels zu klären.

---

[1]) Zur Illustration sei bemerkt, daß schon im Anschluß an W. Nernst A. Reis l. c. erfolgreich versucht hat, den gesamten chemischen Verbindungen zwei verschiedene Arten von Kristallgittern zuzuordnen, die er Molekül- und Radikalgitter nennt. Verbindungen ohne Salzcharakter, insbesondere alle rein organischen Verbindungen, sollen dabei in Molekülgittern kristallisieren, d. h. das chemische Molekül soll als Einheit auch im Kristall erhalten sein; die Kohäsionskräfte dieser Kristalle sind mit den von Molekül zu Molekül reichenden Nebenvalenzen identisch, also verhältnismäßig schwach. Bei diesen Kristallen wird man also geringe Kohäsionskräfte, mithin geringe Härte und niedrige Sublimationswärmen erwarten.

Im Gegensatz dazu soll bei Substanzen mit Salzcharakter (z. B. NaCl) das chemische Molekül häufig als Einheit nicht im Kristall erhalten bleiben, sondern, wie z. B. in Lösung, in reine Radikale dissoziiert. Die Kohäsionskräfte dieser Kristalle wären dann durch die zwischen den Radikalen wirksamen Kräfte identisch, also von der Größenordnung einer chemischen Bindung. Bei diesen Kristallen wäre also im Gegensatz verhältnismäßig große Härte zu erwarten.

Wenn auch die experimentelle Bestimmung der Kristallstrukturen die Reisschen Überlegungen nicht durchwegs quantitativ bestätigt hat, so geben sie doch qualitativ ein richtiges Bild der Sachlage und insbesondere ließen sich alle rein organischen Kristalle im Reisschen Sinne als Molekülgitter deuten, während viele anorganischen Salze ebenfalls in Übereinstimmung mit A. Reis nur als Radikalgitter gedeutet werden können.

Die Reissche Definition der Molekül- und Radikalgitter stimmt nun im wesentlichen mit der hier für *M*- und *R*-Hauptgitter gegebenen überein; auf die Diskussion der Unterschiede, die dadurch auftreten, daß die A. Reissche Definition noch die Entfernungen zwischen den Atomen mit berücksichtigt, während hier bei der Definition der *M*- und *R*-Gitter prinzipiell nur die Transformationseigenschaften berücksichtigt wurden, möchten wir an dieser Stelle nicht eingehen. Bezüglich der Nomenklatur sei nur noch bemerkt:

Die Bezeichnung von *M*- und *R*-Gittern anstatt Molekül- und Radikalgittern wird hier deshalb gewählt, weil durch die geometrische Erkenntnis, daß dem Kristall ein *M*-Hauptpunktgitter oder ein *R*-Hauptpunktgitter zugrunde gelegt werden kann, allein noch nicht der Nachweis gegeben ist, daß auch im dynamischen und damit physikalischen Sinne ein Molekül- oder Radikalgitter vorliegt.

Erst die nachfolgende Diskussion der dynamischen Verhältnisse im Kristall wird zeigen, inwieweit den obigen geometrisch-systematischen Überlegungen eine physikalische Bedeutung zukommt.

Der dynamische Aufbau der Kristalle. Zur Analyse des interatomaren Kraftfeldes im Kristall müssen wir einen neuen Begriff einführen, der die Atome, welche im dynamischen Aufbau des Kristalls eine Einheit bilden, auch begrifflich zusammenfaßt.

Der neue Begriff wird durch die folgende Definition gegeben.

Eine beliebig im Gitter herausgegriffene Menge M von Atomen soll eine „Dynade" genannt werden, wenn jedes Atom durch stärkere Kräfte an die Menge M als an jede beliebige nicht in M enthaltene Atommenge gebunden ist.

Dieser physikalische Begriff der Dynaden, welcher lediglich bezüglich der Kräfte im Kristall definiert ist, muß streng von dem rein geometrischen Begriff der Inseln unterschieden werden, der lediglich auf den Transformationseigenschaften der Kristalle aufbaut.

Zwischen den Dynaden und den Inseln des Kristalls besteht aber eine wichtige Beziehung, und diese liefert den Schlüssel zur Beantwortung der eingangs gestellten Frage.

Es läßt sich nämlich streng der folgende Satz beweisen [1]).

Jede Dynade eines Kristalls ist eine Insel im Kristall [2]).

Hieraus folgt nun:

Die in den Tabellenwerken angegebene erschöpfende Systematik aller Inseln in einem Kristall beansprucht bezüglich der Dynaden dieselbe Vollständigkeit, wie die Systematik der 230 Raumsysteme für Kristalle selbst.

---

[1]) Beweis: Es sei Δ_1 eine beliebige aber bestimmte Dynade im Krystall, dann kann jede zu Δ_1 strukturell gleichwertige Dynade Δ_n durch eine Decktransformation $s_{1\,n}$ des Kristalls aus Δ_1 abgeleitet werden.

Haben nun Δ_1 und Δ_n ein Atom, z. B. A, gemeinsam, so führt die Decktransformation $s_{1\,n}$ die Kräfte, welche A mit Δ_1 verbinden, in identische über, welche A mit Δ_n verbinden; definitionsgemäß ist aber jedes Atom der Dynade Δ_1, also auch A, durch stärkere Kräfte an Δ_1 als an jede nicht in Δ_1 enthaltene Atommenge gebunden, es muß somit Δ_n in Δ_1 enthalten sein, und da Δ_1 und Δ_n strukturell gleichwertig sind, so muß Δ_1 identisch mit Δ_n sein. Somit ist bewiesen, daß jede mit Δ_1 strukturell gleichwertige Dynade Δ_n alle Atome mit Δ_1 gemeinsam haben muß, wenn sie ein Atom gemeinsam hat, also in Worten: ... Jede Dynade im Kristall muß eine Insel sein, da jede mit ihr im Kristall strukturell gleichwertige Dynade alle oder kein Atom mit ihr gemeinsam hat.

[2]) Die Umkehrung dieses Satzes gilt natürlich nicht; es gibt daher im Kristall auch Inseln, denen keinerlei selbständige physikalische Bedeutung zukommt; so ist z. B. im $CaCO_3$-Kristall auch die Atomgruppe O_3 eine Insel, doch wird man kaum annehmen können, daß ihr irgend eine selbständige physikalische Bedeutung im Kristall zukommt.

Um eine anschauliche Vorstellung von den Dynaden zu gewinnen, bemerken wir, daß die Begriffsbildung der Dynaden nicht nur für den Kristall, sondern für den Aufbau jedes materiellen Systems von Bedeutung ist. Am anschaulichsten tritt sie bei Betrachtung der Kohäsionsverhältnisse eines Sandhaufens zutage, in diesem ist offenbar jedes Sandkorn eine Dynade. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Gasen und Dämpfen, in diesen ist jedes Molekül eine Dynade; die Einfachheit der Gasgesetze hängt damit unmittelbar zusammen.

Was ergibt sich nun aus der Systematik der Symmetriegruppen und Inseln im Kristall (Tabellenwerk I und II) für die Dynaden des Kristalls?

Zwei Punkte erscheinen hier von besonderer Bedeutung[1]), und zwar:

Der erste Punkt bringt die Unterscheidung der vier Hauptkategorien der Dynaden, welche den vier Hauptkategorien der Inseln entsprechen.

Betrachten wir die vier Hauptkategorien von Dynaden Δ_0, Δ_I, Δ_{II}, Δ_{III}, welche mit Mikroinseln, Inselketten, Inselnetzen und Inselraumgittern der Kristalle identisch sein müssen und daher von je einer Symmetriegruppe Σ_0, Σ_I, Σ_{II}, Σ_{III} beherrscht werden; bezeichnen wir nun entsprechend

Δ_0 als Mikrodynade,
Δ_I „ Dynadenkette,
Δ_{II} „ Dynadennetz

und

Δ_{III} „ Dynadenraumgitter,

so läßt sich folgender Satz beweisen:

Die Kräfte, welche die einzelnen Partikeln einer Mikrodynade untereinander verbinden, können keinen Beitrag zu den Kohäsionskräften des Kristalls liefern[2]).

Hier können wir auf das eingangs erwähnte Bild des Sandhaufens oder eines Gases zurückgreifen und erkennen sofort, daß die Kohäsionskräfte des Sandhaufens bzw. des Gases keinen Beitrag erhalten von den Kräften, welche die Partikeln in einem Sandkorn bzw. die Atome in einem Gasmolekül zusammenhalten. Ferner folgt:

Die Kohäsionskräfte im Kristall sind demnach jene Kräfte, durch welche die größten Mikrodynaden (also diejenigen Mikrodynaden, welche

---

[1]) Strenggenommen muß die unter den sechs Gesichtspunkten aufgestellte Systematik der Inseln in gleicher Weise für die Dynaden durchgeführt werden, wir heben hier aber nur die beiden praktisch wichtigsten Gesichtspunkte heraus.

[2]) Wie oben gezeigt, sind die Mikroinseln und somit auch die Mikrodynaden relativ zum Kristall verschwindend klein und voneinander isoliert. Ihr innerer Zusammenhalt liefert also keinen Beitrag zur Kohäsion.

in keiner anderen Mikrodynade enthalten sind) zu Mikrodynaden d. h. Dynaden-Ketten, -Netzen und -Raumgittern verbunden werden.

Der zweite Punkt führt zu einer Ordnung der Dynaden innerhalb jeder Kategorie:

Im allgemeinen wird eine beliebige Dynade Δ andere Dynaden enthalten können.

Um ein anschauliches Beispiel zu geben, kann z. B. im Harnstoffgitter das Harnstoffmolekül, also $CO(NH_2)_2$, als eine Dynade Δ angesehen werden, die Atomgruppe (NH_2) ist in diesem Fall eine Dynade δ, welche in Δ enthalten ist.

Indem wir nun im Kristall die vier Kategorien von Dynaden Δ_0, Δ_I, Δ_{II} und Δ_{III} voneinander unterscheiden, erhalten wir zunächst rein formal die Definition der Hauptdynaden.

Als Hauptdynaden mit dem Symbol $[\Delta_0]$, $[\Delta_I]$, $[\Delta_{II}]$ und $[\Delta_{III}]$ bezeichnet man im Kristall diejenigen Dynaden $[\Delta_\varrho]$, welche in keiner anderen Dynade derselben Kategorie ϱ (für $\varrho = 0, I, II, III$) enthalten sind.

Die Gesamtheit der Hauptdynaden $[\Delta_\varrho]$ jeder Kategorie ϱ enthält also alle Dynaden dieser Kategorie ϱ (für $\varrho = 0,$ I, II, III). Da nun die Hauptdynaden eine besonders wichtige Rolle im Kristallbau spielen, so werden sie mit einem besonderen Namen bezeichnet, und zwar die Hauptdynaden

$[\Delta_0]$ als Mikrobausteine,

die übrigen Hauptdynaden als Makrobausteine, und zwar

$[\Delta_I]$ „ Kettenbausteine,

$[\Delta_{II}]$ „ Netzbausteine

und

$[\Delta_{III}]$ „ Raumgitterbausteine.

Dabei ist zu bemerken, daß es im Kristall nur einen $[\Delta_{III}]$ gibt und dieser stets mit dem ganzen Kristall identisch sein muß, da einerseits jede Dynade Δ_{III} offenbar im ganzen Kristall enthalten ist und andererseits der ganze Kristall in keiner anderen Dynade Δ_{III} enthalten sein kann.

Es gilt somit

$$[\Delta_{III}] \equiv [J_{(\Sigma_{III})}] \equiv \text{Kristall},$$

für die anderen Hauptdynaden ist der Zusammenhang mit den Hauptinseln derselben Kategorie in strenger Form nicht eindeutig gegeben; vielmehr gilt hier streng folgende allgemeine Überlegung:

Nun ist jede Dynade ϱ_ϱ, somit auch jede Hauptdynade $[\Delta_\varrho]$ mit einer Insel J_ϱ identisch, und letztere muß wieder stets in einer Hauptinsel $[J_{(\varrho)}]$ derselben Kategorie enthalten sein (für $\varrho = 0$, I, II und III).

Hieraus folgt:

Zu jeder Hauptdynade $[\Delta_\varrho]$ gibt es im Kristall eine Insel J_ϱ, mit der sie identisch, und eine Hauptinsel $[J_{(\varrho)}]$, in der sie enthalten ist, d. h.

$$[\Delta_\varrho] = J_\varrho \leq [J_{(\varrho)}] \qquad (\text{für } \varrho = 0, \text{I}, \text{II}, \text{III})$$

und insbesondere ergibt sich für den materiellen Inhalt $|[\Delta_0]|$ der Hauptmikrodynaden $[\Delta_0]$, also der Mikrobausteine

$$|[\Delta_0]| \leq \frac{n}{n^{(\min)}_{\text{R.G.}}} \quad (\text{chem. Bruttoformel}).$$

Somit ist gezeigt:

Die Hauptinseln geben in strenger Form nur die obere Grenze für die Hauptdynaden, also für die Bausteine des Kristalls an.

Es liegt nun hier sehr nahe, eine neue Hypothese einzuführen, welche besagt, daß die Kristallbausteine allgemein mit den Hauptinseln des Kristalls identisch sind, oder anders ausgedrückt, daß die Schwerpunkte der Mikrobausteine ein Hauptpunktgitter bilden.

Es mag hier erwähnt werden, daß diese Hypothese in der Tat für eine größere Reihe von Kristallen quantitativ geprüft und bestätigt wurde und in allen bisher untersuchten Kristallen eine einfache Deutung der experimentellen Befunde zuließ. Auf Grundlage dieser Hypothese lassen sich auch äußerst weitgehende scharfe Struktureinschränkungen angeben, die in allen bisher untersuchten Fällen quantitativ bestätigt wurden.

In dieser Mitteilung wollen wir uns jedoch lediglich auf die strenge Begriffsbildung und auf diejenigen Folgerungen der geometrischen Strukturtheorie der Kristalle beschränken, welche ohne eine neue Hypothese also streng abgeleitet werden können.

Wir fassen hierzu die Ergebnisse unserer Überlegungen betreffend der Dynaden nochmals kurz zusammen.

1. Für die Mikrodynaden Δ_0:

a) Nur die Mikrodynaden Δ_0 haben einen endlichen materiellen Inhalt $|\Delta_0|$, welcher durch die Ungleichung

$$|\Delta_0| \leq \frac{n}{n^{(\min)}_{\text{R.G.}}} \quad (\text{chem. Bruttoformel})$$

nach oben eingeschränkt ist.

b) Die Kräfte, welche die materiellen Partikeln in je einer Mikrodynade zusammenhalten, liefern keinen Beitrag zu den Kohäsionskräften des Kristalls.

Da 1a und 1b für alle Mikrodynaden gelten, so gelten sie insbesondere auch für die Mikrohauptdynaden, also für die Mikrobausteine des Kristalls.

2. Für die Makrodynaden, also für die Dynaden-Ketten, -Netze und -Raumgitter:

a) Die Dynaden-Ketten, -Netze und -Raumgitter sind ∞ groß und erstrecken sich // den möglichen Kristall-Kanten, -Flächen und -Raumgittern ins ∞.

b) Diejenigen Kräfte, welche die Mikrodynaden miteinander zu Makrodynaden, also zu Dynaden-Ketten, -Netzen und -Raumgitter verbinden, machen sich als die Kohäsionskräfte des Kristalls bemerkbar.

Die weitere Systematik lehrt, daß in jedem Kristall die in ihm enthaltenen Symmetriegruppen $\mathfrak{S}_0$, $\mathfrak{S}_\mathrm{I}$, $\mathfrak{S}_\mathrm{II}$, $\mathfrak{S}_\mathrm{III}$ in die Hauptsymmetriegruppen $\{\mathfrak{S}_0\}$, $\{\mathfrak{S}_\mathrm{I}\}$, $\{\mathfrak{S}_\mathrm{II}\}$, $\{\mathfrak{S}_\mathrm{III}\}$, die in ihm enthaltenen Inseln J_0, J_I, J_II, J_III in die entsprechenden Hauptinseln $[J_{\{\mathfrak{S}_0\}}]$, $[J_{\{\mathfrak{S}_\mathrm{I}\}}]$, $[J_{\{\mathfrak{S}_\mathrm{II}\}}]$, $[J_{\{\mathfrak{S}_\mathrm{III}\}}]$, und die in ihm enthaltenen Dynaden Δ_0, Δ_I, Δ_II, Δ_III in die entsprechenden Mikro-, Ketten-, Netz- und Raumgitterbausteine, d. h. in die Hauptdynaden $[\Delta_0]$, $[\Delta_\mathrm{I}]$, $[\Delta_\mathrm{II}]$ und $[\Delta_\mathrm{III}]$ eingeordnet werden können, wobei die Hauptdynaden $[\Delta_\varrho]$ in den entsprechenden $[J_{\{\mathfrak{S}_\varrho\}}]$ (für $\varrho = 0$, I, II und III) enthalten sein müssen.

Dabei muß die Symmetriegruppe jeder Hauptinsel $[J_{\{\mathfrak{S}_\varrho\}}]$ eine Hauptsymmetriegruppe $\{\mathfrak{S}_\varrho\}$ sein; über die Symmetriegruppen der Hauptdynaden, also der Mikro- und Makrobausteine, läßt sich aber zunächst nicht mehr aussagen, als daß sie mit der Symmetriegruppe einer Insel identisch und somit in einer Symmetriegruppe derselben Kategorie enthalten sein müssen, entsprechend der Beziehung: $[\Delta_\varrho] \equiv J_\varrho \leq [J_{\{\mathfrak{S}_\varrho\}}]$ (für $\varrho = 0$, I, II und III). Für die Kohäsionskräfte im Kristall ergibt sich:

Da die Kräfte, welche die Atome in je einem Mikrobaustein $[\Delta_0]$ zusammenhalten keinen Beitrag zu den Kohäsionskräften des Kristalls liefern, so müssen sich die Kohäsionsminima im Kristall // zu den Kettenbausteinen $[\Delta_\mathrm{I}]$ und den -Netzbausteinen $[\Delta_\mathrm{II}]$ vorfinden, weil zufolge der Dynadeneigenschaft der Bausteine definitionsgemäß geringere Kräfte bei der Trennung der Bausteine voneinander, als beim Zerreißen der einzelnen Bausteine selbst, zu überwinden sind.

Die physikalische Bedeutung der Dynaden und Bausteine für die Kohäsionskräfte im Kristall ist somit evident, sie ist aber nur ein Spezialfall der allgemeinen Bedeutung der Dynaden für die Gesamtheit der physikalischen Eigenschaften der Kristalle.

Um diese allgemeine Bedeutung der Dynaden klar hervortreten zu lassen, müssen wir den Energieinhalt der Kristalle auf Grund der kinetischen Theorie der Materie genauer studieren.

Beziehung zwischen der kinetischen Theorie der Materie, den Dynaden und Kristallbausteinen. Die kinetische Theorie der Materie führt den Energiegehalt der Materie auf die potentielle und die kinetische Energie der materiellen Einzelpartikeln zurück.

Mit Hilfe dieser Theorie ist es gelungen, die wesentlichen physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Gase, auf einfache modellmäßige Vorstellungen zurückzuführen und in Übereinstimmung mit den physikalisch-chemischen Erfahrungen die Molekulargröße zu berechnen.

Vom Standpunkt der kinetischen Theorie der Materie haben wir stets diejenigen größten Atomgruppen, welche sich im Raum einheitlich bewegen, als die Bausteine des betrachteten materiellen Systems anzusehen[1]).

Nun ist aber im Gas die einheitliche Bewegung der Bausteine nur eine Folge des Umstandes, daß jede Partikel eines Bausteins durch stärkere Kräfte an diesen Baustein, als an alle übrigen nicht in diesem Baustein enthaltenen Atommengen gebunden ist, daß also — kurz gesagt — diese kinematisch definierten Bausteine die größten Dynaden im Gas sind. Die kinematische Definition der Bausteine läßt sich somit für Gase identisch durch eine rein dynamische, d. h. nur auf das interatomare Kraftfeld gegründete ersetzen. Der Einfachheit halber wollen wir dabei auch die größten Dynaden als Hauptdynaden bezeichnen. Wir erhalten dann den folgenden Satz:

Die für den Gaszustand rein kinetisch definierten Bausteine sind mit den Hauptdynaden des Gases identisch.

Wir können nun zeigen, daß dieser Satz nicht nur für Gase, sondern für jede homogene Phase, insbesondere auch für die Kristalle gilt, d. h. daß die kinetische Definition von Bausteinen im Kristall mit der hier vorgeschlagenen dynamischen identisch sein muß.

Um diesen Nachweis zu führen, müssen wir uns für den Energieinhalt der Kristalle auf den Boden der Quantentheorie stellen[2]).

Wir stellen uns dabei die Atome im Kristall als Oszillatoren vor, deren Schwingungen durch das interatomare Kraftfeld und den Energieinhalt, also die Temperatur des Kristalls in der Weise bestimmt sind, daß

---

[1]) Wir vermeiden hier absichtlich das Wort Molekül, weil die einheitlich bewegten Atomgruppen auch Radikale, oder einzelne Atome sein können, und durch die Anwendung des Wortes Molekül Verwechslungen zu befürchten sind.

[2]) Die nachfolgenden Überlegungen schließen sich auf das engste an die grundlegende Arbeit von W. Nernst, Göttinger Vorträge (Leipzig 1914), an; in dieser hat W. Nernst als erster eine quantitative Definition der Kristallmoleküle vorgeschlagen und ihre Größe aus dem Verlauf der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen berechnet.

die Oszillatoren mit der schwarzen Strahlung, welche der Temperatur des Kristalls entspricht, im Strahlungsgleichgewicht stehen. Wir gehen nun zunächst von einer hinreichend hohen Temperatur aus, bei welcher alle Oszillatoren im Kristall merklich gegeneinander schwingen, lassen dann die Temperatur langsam bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes abnehmen, und fragen nun, wie sich der Schwingungszustand der Oszillatoren dabei ändern wird.

Mit sinkender Temperatur fällt zunächst in der schwarzen Strahlung der Gehalt an großen Quanten, während gleichzeitig der Gehalt an immer kleineren Quanten relativ zunimmt.

Der Schwingungszustand der Oszillatoren im Kristall muß sich nun im Strahlungsgleichgewicht in demselben Sinn ändern, d. h. aber die Energie der Schwingungen hoher Frequenzen, also großer Quanten muß mit sinkender Temperatur abnehmen und die Energie kleiner Frequenzen, also kleiner Quanten relativ zunehmen.

Da nun hohe Frequenzen und große Quanten starken Bindungen, niedere Frequenzen und kleine Quanten schwachen Bindungen der Atome im interatomaren Kraftfeld des Kristalls entsprechen, so läßt sich die Änderung des Schwingungszustandes der Oszillatoren mit sinkender Temperatur als sukzessives „Einfrieren", d. h. Erstarren der stärkeren interatomaren Bindungen relativ zu den schwächeren beschreiben, so daß mit sinkender Temperatur immer größere Atomgruppen merklich untereinander verbunden werden und demgemäß merklich einheitlich im Gitter schwingen müssen[1]).

Man erkennt nun sofort, daß die Dynaden des Kristalls dabei als diese merklich einheitlich schwingenden Atomgruppen in Erscheinung treten müssen. Definitionsgemäß ist ja jedes Atom einer Dynade durch stärkere Kräfte und mithin durch höhere Frequenzen und größere Quanten an sie als an alle übrigen nicht in der Dynade enthaltenen Atommengen gebunden. Bei dem mit sinkender Temperatur sukzessive fortschreitenden Erstarren der stärkeren Bindungen relativ zu den schwächeren muß demnach der Schwingungszustand jeder Dynade im Gitter immer einheitlicher werden. Eine hinreichend feine Beobachtung der Änderung des Schwingungszustandes des Gitters mit abnehmender Temperatur müßte also prinzipiell stets die Dynaden erkennen lassen.

Durch diese Überlegung ist also bewiesen, daß vom Standpunkt der kinetischen Theorie der Materie bei hinreichend tiefen Temperaturen

[1]) Diese Vorstellung kann auch herangezogen werden, um den oben erwähnten Reduktionsprozeß physikalisch zu deuten.

dieselben Atomgruppen kinematisch durch merklich einheitliche Bewegung ausgezeichnet sind, welche oben vom Standpunkt des interatomaren Kraftfeldes, also rein statisch, als Dynaden definiert wurden.

Dieselbe Überlegung läßt sich nun auch dazu verwenden, um innerhalb der Dynaden noch die besondere Bedeutung der Hauptdynaden, also der Kristallbausteine in Evidenz zu setzen.

Wir schließen hiermit die Diskussion der Dynaden im Kristall ab und fassen das Ergebnis dieser Mitteilung zusammen:

Eine strenge Analyse des Kristallbaus läßt sich auf die Transformationseigenschaften und den materiellen Inhalt des Kristalls gründen; dabei sind die Transformationseigenschaften des Kristalls durch die Röntgenogramme, der materielle Inhalt durch die qualitative und quantitative Elementaranalyse und die Dichte des Kristalls bestimmt.

Zur Durchführung der Analyse werden zunächst die neuen Begriffe der Inseln und Dynaden eingeführt, wobei die Insel, ein rein geometrischer Begriff, so eingeführt wird, daß sie eine Gruppe J von Partikeln bezeichnet, welche mit jeder strukturell gleichwertigen alle oder keine Partikel gemeinsam hat, während die Dynade, ein rein dynamischer Begriff, eine Gruppe Δ von Atomen bezeichnet, von der Art, daß jedes Atom von Δ durch stärkere Kräfte an Δ als an jede nicht in Δ enthaltene Atommenge gebunden ist.

Experimentell bestimmbar sind zunächst nur alle Inseln des Kristalls; da sich jedoch streng zeigen läßt, daß jede Dynade eine Insel sein muß (aber nicht umgekehrt jede Insel auch eine Dynade!), so beansprucht die Kristallanalyse auf Grund der Inseln auch Vollständigkeit in bezug auf die Dynaden.

Der geometrische und der dynamische Aufbau des Kristalls läßt sich sodann durch eine detailliertere Begriffsbildung vom Standpunkt der Transformationseigenschaften systematisch und übersichtlich auf Grund der Hauptinseln und Hauptgitter bzw. Hauptdynaden beschreiben und von hier aus der Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution, Kristallbau und physikalischen Eigenschaften deutlich machen.

Dem Elektrophysik-Ausschuß und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie der van't Hoff-Stiftung bin ich für die Bewilligung der Mittel für die Durchführung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. A. Reis danke ich für seine vielseitigen Anregungen, die er mir im Laufe von Diskussionen über die hier behandelten Fragen zuteil werden ließ.

Die physikalische Natur der Sonnenkorona. II[1]).

Von Wilhelm Anderson in Dorpat.

(Eingegangen am 31. August 1925.)

Es wird gezeigt, daß die „photoelektrische" und die „elektromagnetische" Koronahypothese auf große Schwierigkeiten stößt. Es werden die neuerdings veröffentlichten Koronabeobachtungen H. Ludendorffs (während der Sonnenfinsternis vom 10. September 1923) besprochen, dank welchen die Elektronengashypothese sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Es wird das „effektive" Molekulargewicht der Koronamaterie berechnet, wobei sich zeigt, daß es sich von dem „Atomgewicht" des Elektronengases nur wenig unterscheidet.

Photoelektrische Hypothese.

§ 23. Mitchell vertritt die Ansicht, daß die Sonnenkorona „a manifestation of photo-electric effects" sei. Die hohe Temperatur von 6000° und der niedrige Druck an der Photosphärenoberfläche sollen eine leichte Elektronenentladung gestatten, welche durch das allgemeine magnetische Feld der Sonne noch mehr begünstigt werde. „The high temperature radiation is no doubt of very short wave-length akin to X-rays" (bei nur etwa 6000°?!). Dank dem photoelektrischen Effekt dieser kurzwelligen Strahlung fliegen Elektronen in großen Mengen auf weite Entfernungen von der Sonne weg. Wenn nun diese Elektronen auf Atome der Koronagase stoßen, so werden letztere zum Leuchten gebracht. Die Energie der Elektronen soll in der Nähe der Sonnenflecken am größten sein, weil dort das magnetische Feld am intensivsten ist[2]).

Doch offenbar glaubt Mitchell, daß das Leuchten der Korona nur zum kleinen Teil durch ein solches Elektronenbombardement hervorgerufen sein kann, denn er sagt weiter, daß wahrscheinlich der größte Teil der Koronastrahlung („by far the greatest part of the coronal radiation") auf folgende Weise von der Sonne entlehnt („borrowed") sei:

a) das Sonnenlicht wird durch die Atome der Korona diffus zerstreut;

b) das Sonnenlicht ionisiert vollständig oder teilweise die Atome, macht sie also fähig auszustrahlen[3]).

Das ist aber nichts weiter als die Hypothese der diffusen Lichtzerstreuung und die Fluoreszenzhypothese, welche bereits im ersten Teil untersucht worden sind.

---

[1]) Der I. Teil in der ZS. f. Phys. **33**, 273—301, 1925.

[2]) S. A. Mitchell, Eclipses of the Sun, New York 1923, S. 362 f.

[3]) Ebenda, S. 364.

Untersuchen wir jetzt das Bombardement der Korona durch Photoelektronen.

§ 24. Nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz ist $\lambda_{max} T = b$; hier bedeutet λ_{max} die Wellenlänge der maximalen Strahlungsintensität, und b eine Konstante. Nach Planck ist die gesamte von einem schwarzen Körper ausgestrahlte Energiemenge gleich

$$c_1 \int_0^\infty \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \text{ Erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1};$$

dabei kommt auf das Spektralgebiet, welches zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = 0{,}05\,\lambda_{max}$ liegt:

$$c_1 \int_0^{0{,}05\lambda_{max}} \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} \text{ Erg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Bezeichnen wir durch ω das Verhältnis der letzteren Größe zur ersteren, so können wir schreiben:

$$\omega = \int_0^{0{,}05\lambda_{max}} \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} : \int_0^\infty \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}. \tag{1}$$

Nach einer bekannten Regel der Integralrechnung kann man immer schreiben $\int_a^b f(x)\,dx < (b-a) f(x_1)$, wenn $f(x_1)$ den größten Wert bedeutet, welchen $f(x)$ zwischen $x = a$ und $x = b$ annimmt. In unserem Falle haben wir:

$$\int_0^{0{,}05\lambda_{max}} \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} < (0{,}05\,\lambda_{max} - 0) \frac{(0{,}05\,\lambda_{max})^{-5}}{e^{\frac{c_2}{0{,}05\lambda_{max} T}} - 1} = \frac{160\,000}{\lambda_{max}^4 \left(e^{\frac{c_2}{0{,}05\lambda_{max} T}} - 1 \right)},$$

da zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = 0{,}05\,\lambda_{max}$ die Funktion $\lambda^{-5}/e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1$ bei $\lambda = 0{,}05\,\lambda_{max}$ ihren größten Wert hat. Andererseits ist:

$$\int_0^\infty \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1} = \frac{6{,}4938\, T^4}{c_2^4}.$$

Wenn wir diese Werte in (1) einführen, so erhalten wir:

$$\omega < \frac{160\,000}{\lambda_{max}^4 \left(e^{\frac{c_2}{0{,}05\,\lambda_{max}\,T}} - 1 \right)} : \frac{6{,}4938\,T^4}{c_2^4}$$

oder:

$$\omega < \frac{160\,000\,c_2^4}{6{,}4938\,(\lambda_{max}\,T)^4 \left(e^{\frac{c_2}{0{,}05\,\lambda_{max}\,T}} - 1 \right)}. \qquad (2)$$

Da $\lambda_{max}\,T = b$ ist, so ergibt sich aus (2):

$$\omega < \frac{160\,000\,c_2^4}{6{,}4938\,b^4 \left(e^{\frac{c_2}{0{,}05\,b}} - 1 \right)}. \qquad (3)$$

Setzen wir $c_2 = 1{,}430$ und $b = 0{,}288$ (in absoluten Einheiten gemessen)[1]), so erhalten wir: $\omega < 1{,}1157 \cdot 10^{-37}$, also erst recht:

$$\omega < 1{,}2 \cdot 10^{-37}. \qquad (4)$$

Somit kann man sagen, daß bei der Strahlung eines schwarzen Körpers weniger als $1{,}2 \cdot 10^{-37}$ der gesamten ausgestrahlten Energiemenge auf das Spektralgebiet zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = 0{,}05\,\lambda_{max}$ kommt.

§ 25. Im ersten Teile unserer Untersuchung (§ 5) hatten wir die Stefansche Konstante gleich $\sigma = 5{,}773 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{Erg \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1} \cdot Grad^{-4}}$ gesetzt; dann wird bei 6000° abs. ein schwarzer Körper $\sigma T^4 = 7{,}4818 \cdot 10^{10}\,\mathrm{Erg \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}}$ ausstrahlen, also weniger als $7{,}5 \cdot 10^{10}\,\mathrm{Erg \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}}$. Von dieser Energiemenge kommt aber nach § 24 weniger als $7{,}5 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-37} = 9 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{Erg \cdot cm^{-2} \cdot sec^{-1}}$ auf das Spektralgebiet zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = 0{,}05\,\lambda_{max} = 0{,}05 \cdot 4800 = 240$ Å (da ja bei 6000° abs. $\lambda_{max} = 4800$ Å ist). Das ist eine so geringe Energiemenge, daß sie für die Korona gar nicht in Betracht kommen kann. Im ersten Teil (§ 6) haben wir ja gesehen, daß die Korona zur Deckung ihres Energieverlustes von jedem Quadratzentimeter der Photosphärenoberfläche über $5 \cdot 10^4\,\mathrm{Erg \cdot sec^{-1}}$ beziehen muß, also über $5 \cdot 10^{30}$ mal mehr, als die Photosphärenstrahlung zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = 240$ Å bieten kann.

Es ist nun freilich sehr wahrscheinlich, daß an gewissen Stellen der Photosphäre (z. B. dort, wo die „Fackeln" sind) die Oberflächentemperatur bedeutend höher als 6000° ist. Sollte das nicht zu einer wesentlichen Bereicherung des Photosphärenlichts an kurzwelligen Strahlen führen?

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Auflage, S. 804 f. Berlin 1923.

Wenn die Oberflächentemperatur der Photosphäre auch an manchen Stellen 6000° abs. übersteigen mag, so wird sie wohl kaum irgendwo 10000° erreichen. Wir wollen aber trotzdem der ganzen Photosphäre die übertrieben hohe Temperatur von 14000° abs. beilegen. Bei dieser Temperatur ist $\lambda_{max} = 2057$ Å, und die von einem Quadratzentimeter in einer Sekunde ausgestrahlte Energiemenge gleich $2{,}2178 \cdot 10^{12}$ Erg, also weniger als $2{,}5 \cdot 10^{12}$ Erg. Davon kommt auf das Spektralgebiet zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = 0{,}05\ \lambda_{max} = 0{,}05 \cdot 2057 = 102{,}85$ Å weniger als $2{,}5 \cdot 10^{12} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-37} = 3 \cdot 10^{-25}$ Erg . cm^{-2} . sec^{-1}. Die Korona jedoch verlangt über $5 \cdot 10^{4}$ Erg . cm^{-2} . sec^{-1} von der Photosphäre, also mehr als das 10^{29} fache.

Wir kommen zum Schluß, daß selbst bei 14000° abs. die photosphärische Strahlung von $\lambda < 102{,}85$ Å oder gar von $\lambda < 100$ Å für die Korona keine Bedeutung haben kann.

§ 26. Die Photosphärenstrahlung zwischen 100 und 1000 Å wird bis zur Korona nicht durchdringen, weil eine solche Strahlung von der Chromosphäre und von der umkehrenden Schicht außerordentlich stark absorbiert wird; dasselbe kann man auch von den Photoelektronen sagen, welche durch diese Strahlung ausgelöst werden.

Nach A. R. Olson, Elmer Dershen und H. H. Storch ist der Massenabsorptionskoeffizient des Wasserstoffs gleich $0{,}37 + 0{,}28\,\lambda^3$ [1]), wobei λ in Ångström ausgedrückt ist. Da wir uns mit einer ganz rohen Annäherung begnügen wollen, so können wir diese Formel auch bei $\lambda = 100$ Å anwenden, obgleich sie eigentlich für $\lambda < 0{,}98$ Å aufgestellt worden ist. Zur Rechtfertigung einer solchen Extrapolation weise ich auf eine neuerdings veröffentlichte Untersuchung Sir J. J. Thomsons hin, welcher die Gültigkeit des λ^3-Gesetzes der wahren Absorption (in Sauerstoff) für das Spektralgebiet zwischen 1,93 und 200 Å voraussetzt [2]). Für $\lambda = 100$ Å ist der Massenabsorptionskoeffizient des Wasserstoffs $0{,}37 + 0{,}28 \cdot 100^3 =$ rund 280000. Für das Spektralgebiet $100\ \text{Å} < \lambda < 1000$ Å wird die Absorption noch größer sein.

Nach Ch. E. St. John und H. D. Babcock soll der Druck in einer Höhe von 275 km über der Photosphäre 10^{-1} Atm. betragen, und in einer solchen von 400 km 10^{-2} Atm. [3]). H. N. Russell und J. Q. Stewart schätzen den Druck an der Grenze zwischen der Photosphäre und der umkehrenden Schicht auf etwa 10^{-2} Atm. und folgern daraus: „The

[1]) Phys. Rev. **21**, 30, 1923.
[2]) Phil. Mag. (6) **49**, 776, 1925.
[3]) Astrophys. Journ. **60**, 39, 1924.

whole amount of matter above the photosphere . . . is 0,4 gr/cm² equivalent to a layer of ordinary air 10 feet thick" [1]). Der weitaus größte Teil dieses Druckes wird natürlich durch die umkehrende Schicht verursacht.

Wir wollen aber annehmen, daß die Photosphärenstrahlung auf dem Wege zur Korona nur eine Schicht von 10^{-3} g . cm^{-2} zu passieren hat (was nach dem oben Gesagten übertrieben wenig ist); dabei mag diese Schicht aus reinem Wasserstoff bestehen. Da die Photosphärentemperatur beträchtlich niedriger als 14 000° ist, so wird die Photosphäre bedeutend weniger als $2{,}5 \cdot 10^{12}$ Erg . cm^{-2} . sec^{-1} ausstrahlen; auf das Spektralgebiet zwischen 100 und 1000 Å kommt natürlich noch sehr viel weniger. Nachdem diese Strahlung durch die oben erwähnte Schicht von 0,001 g . cm^{-2} gegangen ist, wird ihre Intensität weniger als $e^{-280000 \cdot 0{,}001} = e^{-280}$ der ursprünglichen betragen. Somit wird die Korona von einem Quadratzentimeter der Photosphäre in einer Sekunde sehr viel weniger als $2{,}5 \cdot 10^{12} \cdot e^{-280} = 6{,}2442 \cdot 10^{-110}$ Erg erhalten (soweit man das Spektralgebiet $100 \text{ Å} < \lambda < 1000 \text{ Å}$ in Betracht zieht). Natürlich kann eine so geringe Energiemenge für die Korona gar keine Bedeutung haben.

Bei noch größeren Wellenlängen (im sogenannten Schumannschen Gebiet) beginnt der Wasserstoff durchsichtig zu werden; da aber die umkehrende Schicht noch viele andere Gase enthält, welche auch im Schumannschen Spektralgebiet stark absorbieren, so glaube ich kaum, daß Photosphärenstrahlen von $\lambda < 2000$ Å in merklicher Quantität die Korona erreichen können.

§ 27. Wir haben gesehen, daß selbst bei einer Photosphärentemperatur von 14 000° abs. die ausgestrahlte Energiemenge des Spektralgebiets $0 < \lambda < 100$ Å so gering ist, daß sie für die Korona gar nicht in Betracht kommen kann. Natürlich können auch die durch eine so geringe Strahlung ausgelösten Photoelektronen für die Korona ebenfalls keine Bedeutung haben. Mit anderen Worten: wir brauchen nur solche Photoelektronen in Betracht zu ziehen, deren Geschwindigkeit kleiner als 123 Volt ist.

Nach James Robinson ist für Elektronen von 165 Volt Geschwindigkeit der Absorptionskoeffizient, bezogen auf 1 cm in molekularem Wasserstoff unter 1 mm Hg, gleich 5,2 [2]); für atomaren Wasserstoff wird er wahrscheinlich die Hälfte betragen: 2,6. Für atomaren Wasserstoff

---

[1]) Astrophys. Journ. **59**, 209, 1924.
[2]) Ann. d. Phys. (4) **31**, 811, 1910.

bei 6000° und unter 10^{-4} Atm. wird der Absorptionskoeffizient gleich etwa 0,009 sein müssen. Wenn der Elektronenstrom auch nur 200 m $= 2 . 10^4$ cm in der oben erwähnten Wasserstoffatmosphäre passieren müßte, so würde seine endgültige Intensität gleich $e^{-0{,}009 . 2 . 10^4} = e^{-180}$ der ursprünglichen sein. Sollte man sich die sehr übertriebene Annahme erlauben, daß die Energie des von 1 qcm Photosphärenoberfläche ausgehenden Elektronenstroms gleich 10^{60} Erg . sec^{-1} sei, so wird sie nach dem Durchgang der erwähnten Wasserstoffschicht nur $10^{60} . e^{-180}$ $= 6{,}7141 . 10^{-19}$ Erg . sec^{-1} betragen. Eine so geringe Quantität ist für die Korona ohne Bedeutung. Aber natürlich kann gar keine Rede davon sein, daß die anfängliche Energie des Elektronenstroms in Wirklichkeit 10^{60} Erg . sec^{-1} betragen könnte: man bedenke doch nur, daß wenn die ganze Sonnenmasse (etwa $2 . 10^{33}$ g) sich restlos in Energie verwandeln sollte, dieses nur $2 . 10^{33} . (3 . 10^{10})^2 = 1{,}8 . 10^{54}$ Erg ergeben würde.

Alles Gesagte bezieht sich auf Elektronen von 165 Volt; wir haben es aber mit Elektronen von weniger als 123 Volt zu tun, und solche werden natürlich noch stärker absorbiert werden.

§ 28. In den tieferen Schichten des Sonnenkörpers ist die Temperatur natürlich höher als an der Photosphärenoberfläche. Wollen wir jetzt von der sehr übertriebenen Annahme ausgehen, daß in einer Tiefe, wo der Druck 10 Atm. beträgt, schon eine Temperatur von 2 Millionen Grad herrsche. Der Druck von 10 Atm. wird nahe der Sonnenoberfläche durch eine Schicht von etwa 400 g . cm^{-2} verursacht, was einer 4 m dicken Wasserschicht äquivalent ist (in Wirklichkeit wird diese Schicht dicker sein müssen, da ja ein Teil der Gravitation durch den Strahlungsdruck aufgewogen wird).

Bei 2 Millionen Grad ist $\lambda_{max} = 14{,}4$ Å, also $0{,}05\,\lambda_{max} = 0{,}72$ Å. Ein Quadratzentimeter strahlt bei dieser Temperatur $9{,}2368 . 10^{20}$ Erg sec^{-1} aus; davon kommt auf das Spektralgebiet $0 < \lambda < 0{,}72$ Å weniger als $9{,}2368 . 10^{20} . 1{,}2 . 10^{-37} = 1{,}108\,416 . 10^{-16}$ Erg . sec^{-1}, was für die Korona ganz bedeutungslos ist. Wir haben also nur das Strahlungsgebiet von $\lambda > 0{,}72$ Å in Betracht zu ziehen.

Wenn eine Strahlung genau in radialer Richtung fortschreiten würde, ganz ohne Ablenkung und ohne Streuung, so müßten die Strahlen 400 g . cm^{-2} passieren, wobei nur die „wahre" Absorption zu beachten wäre. Die auf solche Weise berechnete Absorption wird natürlich geringer als die wirkliche sein.

Bekanntlich werden kurzwellige Strahlen von leichtatomigen Elementen weniger absorbiert als von schweratomigen. Wir wollen nun an-

nehmen, daß die durchschnittliche Absorptionsfähigkeit unserer 400 g . cm^{-2} dicken Schicht gleich der Absorptionsfähigkeit des Kohlenstoffs ist, welcher zu den leichtatomigen Elementen (Atomgewicht = 12) gehört.

Nach Olson, Dershen und Storch kann der Massenabsorptionskoeffizient des Kohlenstoffs durch $0{,}18 + 1{,}01\,\lambda^3$ ausgedrückt werden[1]), wobei $1{,}01\,\lambda^3$ den „wahren" Absorptionskoeffizienten darstellt. Für $\lambda > 0{,}72$ Å ist der wahre Massenabsorptionskoeffizient größer als $1{,}01\,.\,(0{,}72)^3 = 0{,}376\,980\,48$, also jedenfalls größer als 0,3. Nach dem Durchgang durch die 400 g . cm^{-2} dicke Schicht wird die Strahlung weniger als $9{,}2368\,.\,10^{20}\,.\,e^{-0{,}3\,.\,400} = 7{,}0824\,.\,10^{-32}$ Erg . sec^{-1} . cm^{-2} betragen, was für die Korona ganz bedeutungslos ist.

Die von der Strahlung $\lambda = 0{,}72$ Å ausgelösten Photoelektronen besitzen eine Geschwindigkeit von etwa 17 000 Volt. Nach P. Lenard ist bei 30 000 Volt das Absorptionsvermögen, bezogen auf 1 cm in Wasserstoff unter 1 mm Hg, gleich 0,000 62 und in Luft 0,0050[2]). Die erste Zahl entspricht einem Massenabsorptionskoeffizienten von etwa 5000, die zweite einem von etwa 3000. Die Massenabsorptionskoeffizienten der verschiedenen Stoffe sind verschieden, aber immerhin von ähnlichen Größenordnungen. Ich glaube mit absoluter Sicherheit schließen zu dürfen, daß bei allen Stoffen der Massenabsorptionskoeffizient für Elektronen von 30 000 Volt viel größer als 100 sein muß. Dann wird aber selbst ein unmöglicher Elektronenstrom von 10^{60} Erg . sec^{-1} . cm^{-2} nach dem Passieren der 400 g . cm^{-2} dicken Schicht bedeutend weniger als $10^{60}\,.\,e^{-100\,.\,400} =$ etwa $1{,}66\,.\,10^{-1312}$ Erg . sec^{-1} . cm^{-2} mit sich führen. Elektronen von 17 000 Volt werden noch stärker absorbiert werden.

Es seien hier noch die bekannten Experimente Lenards erwähnt, wonach die gewöhnlichen Kathodenstrahlen nur durch außerordentlich dünne Aluminiumblätter durchgehen können und in der Luft schon auf einer ganz kleinen Strecke absorbiert werden.

Nach allem Gesagten ist es unmöglich anzunehmen, daß eine Strahlung von sehr kurzer Wellenlänge und die durch eine solche Strahlung ausgelösten Elektronen in merklichen Quantitäten bis zur Korona vordringen können, selbst wenn in ganz geringer Tiefe unter der Photosphäre eine Temperatur von 2 Millionen Grad herrschen sollte.

Somit sind wir zum Schluß gekommen, daß Photoelektronen von großer Geschwindigkeit keine merkliche Rolle beim Leuchten der Korona spielen können.

---

[1]) l. c.

[2]) Ann. d. Phys. (4) **12**, 732, 1903.

§ 29. Es ist mir auch unklar, warum das magnetische Feld die elektrische Entladung erleichtern soll. Bei einem Sonnenfleck sind die magnetischen Kraftlinien immer senkrecht zur Sonnenoberfläche gerichtet; also müssen die herausgeworfenen Elektronen sich (wenigstens anfänglich) längs den magnetischen Kraftlinien bewegen. Wenn aber ein Elektron sich längs den magnetischen Kraftlinien bewegt, so wird seine Bewegung weder in Richtung noch in Geschwindigkeit durch das magnetische Feld beeinflußt. Bewegt sich ein Elektron senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien, so wird seine Bahn gekrümmt, „der Betrag der Geschwindigkeit wird indessen konstant bleiben, da ja die Kraft des magnetischen Feldes senkrecht zur Geschwindigkeit gerichtet ist“ [1]).

Kann ein Elektron einen drahtförmigen Leiter nicht verlassen, der bei seiner Bewegung die magnetischen Kraftlinien schneidet, so wird im Draht eine elektromotorische Kraft induziert, welche die Geschwindigkeit des Elektrons ändert. Auf ein ganz freies Elektron wird beim Entstehen und beim Verschwinden des magnetischen Feldes, oder auch bei Änderung seiner Intensität, eine elektromotorische Kraft wirken. Aber die Richtung einer solchen elektromotorischen Kraft liegt immer in einer zu den magnetischen Kraftlinien senkrechten Ebene; niemals kann irgend eine auf das Elektron wirkende Kraft längs den magnetischen Kraftlinien induziert werden.

Elektromagnetische Hypothese.

§ 30. H. Ebert hat in einer Metallkugel elektrische Schwingungen hervorgerufen, so daß von der Kugel „Hertzsche“ Strahlen ausgingen. Befand sich diese Kugel in einem verdünnten Gase, so war sie von einem Lichtschein umgeben, welcher mit der Sonnenkorona gewisse Ähnlichkeiten zeigte. War das betreffende Gas Wasserstoff, so erwies sich das Spektrum der künstlichen „Korona“ als kontinuierlich. Ebert glaubt nun, daß auch die Sonnenkorona den „Hertzschen“ Strahlen ihre Entstehung verdanke, welche durch elektrische Schwingungen des Sonnenkörpers hervorgerufen werden sollen [2]).

Wir haben gesehen (I. Teil, § 6), daß die Korona von jedem Quadratzentimeter Photosphärenoberfläche über $5 \cdot 10^4$ Erg . sec^{-1} beziehen muß, also von der ganzen Photosphäre über $3 \cdot 10^{27}$ Erg . sec^{-1}. Nach der „elektromagnetischen“ Hypothese muß diese Energie durch Hertzsche

[1]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität, 4. Auflage, 2. Band, S. 11, Leipzig-Berlin 1920.

[2]) Astronomy and Astro-Physics **12**, 804—810, 1893.

Strahlen der Korona zugeführt werden. Es müssen dann aber gewaltige elektrische Schwingungen und ungeheure Potentialdifferenzen auf dem Sonnenkörper entstehen!

Nach Ebert dauert eine elektrische Schwingung des Sonnenkörpers (als Ganzes) etwa $6^1/_2$ sec; während dieser Zeit müßte die Photosphäre über $3 \cdot 10^{27} \cdot 6^1/_2 = 1{,}95 \cdot 10^{28}$ Erg an „Hertzschen" Strahlen aussenden. Wollte man den Sonnenkörper bis zur ungeheuren Spannung von 300 Millionen Volt laden, so würde die dazu notwendige Arbeit rund $3{,}5 \cdot 10^{22}$ Erg betragen; das ist etwa 557000 mal weniger, als der Sonnenkörper an Hertzschen Strahlen während einer einzigen Schwingung ausstrahlt!

Aber auf welche Weise können in den sehr stark ionisierten (also auch stark leitenden) Gasmassen der Sonne große Potentialdifferenzen entstehen? — Man müßte annehmen, daß eine uns unbekannte Kraft periodisch solche Potentialdifferenzen hervorrufe und dann plötzlich nachlasse, so daß die getrennten positiven und negativen Elektrizitäten sich unter Schwingungserscheinungen wieder neutralisieren. Wie ist aber eine solche Kraft auf der Sonne möglich? —

Ein anderer Einwand gegen die „elektromagnetische" Hypothese wird im nächsten Paragraphen erhoben werden.

Die Sonnenfinsternis vom 10. September 1923 und H. Ludendorffs Ansichten über die Natur der Korona.

§ 31. Bis ganz vor kurzem herrschte die Meinung, daß das Intensitätsmaximum im Koronaspektrum gegenüber demjenigen im Photosphärenspektrum etwas gegen Rot verschoben sei.

Nun hat H. Ludendorff bei der Sonnenfinsternis vom 10. September 1923 das Koronaspektrum genauer untersucht, als dies bis jetzt getan worden war [1]). Das Resultat dieser Untersuchung war sehr überraschend. Es erwies sich, daß das Intensitätsmaximum des Koronaspektrums genau mit dem Intensitätsmaximum des Photosphärenspektrums zusammenfällt (in allen Teilen der Korona). Die Intensitätskurve des Koronaspektrums gleicht innerhalb des untersuchten Spektralbereichs derjenigen des Sonnenspektrums (bis auf kleine Abweichungen, deren Realität nicht gewährleistet werden kann).

Ludendorff schließt daraus ganz richtig, daß die Korona unmöglich aus glühenden Partikeln bestehen kann: sonst müßte das Intensitäts-

[1]) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, phys.-math. Kl., S. 83—113.

maximum des Koronaspektrums gegen Rot verschoben sein, da ja die Temperatur der Partikelchen natürlich niedriger sein würde als diejenige der Photosphäre.

Ich meinerseits weise darauf hin, daß durch Ludendorffs Beobachtungen auch die „elektromagnetische" Koronahypothese in hohem Grade unwahrscheinlich geworden ist: wenn die Koronastrahlung durch „Hertzsche" Wellen hervorgerufen sein soll, warum stimmt das Koronaspektrum so genau mit dem Photosphärenspektrum überein? — Ebert hat bei seinen Experimenten die Metallkugel, von der die Hertzschen Strahlen ausgingen, bei Zimmertemperatur genommen, und die Temperaturstrahlung dieser Metallkugel ist in spektraler Hinsicht natürlich total verschieden von der Strahlung der künstlichen „Korona". Es müßte ein unglaubliches Spiel des Zufalls sein, wenn die Temperaturstrahlung der Photosphäre genau dasselbe Spektrum hätte wie eine durch „Hertzsche" Wellen angeregte Korona. Ein ähnlicher Einwand läßt sich auch gegen die Hypothese des Bombardements der Korona durch Korpuskularstrahlen machen.

§ 32. Ludendorff glaubt annehmen zu dürfen, daß die Korona aus freien Elektronen bestehe, da letztere das Photosphärenlicht zerstreuen würden, ohne seine Qualität zu ändern (den Comptoneffekt kann man hier ignorieren). Um die elektrostatische Schwierigkeit zu umgehen, auf die schon K. Schwarzschild hingewiesen hat (vgl. I. Teil, § 2), nimmt Ludendorff an, daß den freien Elektronen auch freie positive Atomreste beigemischt seien.

Eine Schwierigkeit für eine solche Elektronengashypothese sieht aber Ludendorff im Verhalten der Fraunhoferschen Linien. Im innersten Teile der Korona sind nämlich die Fraunhoferschen Linien überhaupt nicht zu sehen, und man könnte dies durch den Dopplereffekt erklären, der die Linien so verbreitert, daß sie unsichtbar werden. In größeren Entfernungen von der Photosphäre wird der Dopplereffekt schwächer, da die „Molekularbewegung" der freien Elektronen mit abnehmender Temperatur des Elektronengases auch abnimmt. Dann müßte man jedoch nach Ludendorff erwarten, daß die Fraunhoferschen Linien in den Höhenschichten, wo sie zuerst sichtbar werden, noch sehr breit seien und erst in größeren Höhen allmählich schmäler werden.

Ludendorff hat aber gefunden, daß die Linien von der Stelle an, wo sie zuerst auftreten, bis in größere Höhen dieselbe Breite haben; dabei sollen die Linien nicht breiter als diejenigen im Photosphärenspektrum sein, nur weniger intensiv („flauer"). Ludendorff erwähnt

aber auch die Beobachtungen von J. H. Moore, nach welchen die Fraunhoferschen Linien im Koronaspektrum breiter sein sollen als im Photosphärenspektrum.

Ich bin hier mit Ludendorff nicht einverstanden. Ich finde, daß man die scheinbare Verbreiterung einer Spektrallinie nicht mit ihrer wahren Verbreiterung verwechseln darf. Die dunkleren Stellen des Spektrums kann man dann nur als solche erkennen, wenn sie um einen genügenden Betrag dunkler sind als die angrenzenden Teile des unverdunkelten Spektrums.

Wir wollen beispielsweise annehmen, daß nur solche Stellen des Spektrums uns dunkel erscheinen, deren Helligkeit weniger als 90 Proz. der Helligkeit des benachbarten unverdunkelten Spektralgebiets beträgt. In der Tabelle 1 (Kolumne *a*) erstreckt sich eine dunkle Fraunhofersche Linie von 5238,7 bis 5240,1 Å, doch wir werden diese Linie nicht sehen können, weil sie zu wenig dunkel ist: selbst in ihrem Zentrum beträgt die Helligkeit immer noch 94 Proz. In der Kolumne *b* haben wir eine schmälere Fraunhofersche Linie (von 5238,8 bis 5240,0 Å); sehen werden wir aber nur ihren zentralen Teil bei 5239,4 Å, da nur hier die Helligkeit bis zur kritischen Größe 90 Proz. herabgesunken ist. In der Kolumne *c* wird uns schon die Strecke von 5239,3 bis 5239,5 Å dunkel erscheinen, während die wahre Breite der Linie abgenommen hat. In

Tabelle 1.

Å	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
5238,6	100	100	100	100	100
38,7	99,9	100	100	100	100
38,8	99,5	99,9	100	100	100
38,9	99	98	99,9	100	100
5239,0	98	96	99	99,9	100
39,1	97	94	97	95	99,9
39,2	96	92	94	90	90
39,3	95	91	90	86	84
39,4	94	90	88	83	75
39,5	95	91	90	86	84
39,6	96	92	94	90	90
39,7	97	94	97	95	99,9
39,8	98	96	99	99,9	100
39,9	99	98	99,9	100	100
5240,0	99,5	99,9	100	100	100
40,1	99,9	100	100	100	100
40,2	100	100	100	100	100
Wahre Breite Å:	1,4	1,2	1,0	0,8	0,6
Scheinbare Breite Å:	—	0	0,2	0,4	0,4

der Kolumne *d* ist die wahre Breite noch kleiner geworden (von 5239,0 bis 5239,8 Å), die scheinbare aber größer: von 5239,2 bis 5239,6 Å. In der Kolumne *e* endlich hat die wahre Breite noch mehr abgenommen, während die scheinbare unverändert geblieben ist.

Man könnte also erwarten, daß in den Höhenschichten der Korona, wo eine Fraunhofersche Linie zuerst erscheint, nur ihr zentraler Teil zu sehen sei, und erst in größeren Höhen ihre scheinbare Breite allmählich zunehme (während ihre wahre Breite abnimmt).

Aber auch eine solche Ansicht ist nicht ganz richtig. Man darf ja nicht vergessen, daß die Korona ein räumliches Gebilde ist. Wenn wir in der Korona mit dem Auge einen Punkt fixieren, welcher z. B. $^1/_2$ Sonnenradius vom Sonnenrande entfernt zu sein scheint, so sehen wir nicht nur jenes Raumelement, welches faktisch $^1/_2$ Sonnenradius über der Photosphäre sich befindet, sondern gleichzeitig auch sämtliche Raumelemente davor und dahinter. Sie alle liegen ja in derselben Sehrichtung, obgleich ihre faktischen Entfernungen von der Photosphäre sehr verschieden sind.

Wenn wir also einen bestimmten Punkt der Korona spektroskopisch untersuchen, so werden wir Fraunhofersche Linien sehen, welche in sehr verschiedenen Höhenschichten ihren wahren Ursprung haben und sich nur aufeinander projizieren.

Somit ist die Frage über die scheinbare Breite der Fraunhoferschen Linien in der Korona sehr kompliziert, und ich vermag es nicht zu entscheiden, ob sich hier Theorie und Beobachtung widersprechen.

Das effektive Molekulargewicht der Koronamaterie.

§ 33. Wenn im Elektronengas zwei Elektronen zusammenstoßen, strahlen sie aus: ein Teil ihrer kinetischen Energie verwandelt sich in strahlende Energie. Man kann dies als Temperaturstrahlung des Elektronengases bezeichnen. Unter je kleinerem Druck das Elektronengas sich befindet, desto größer wird die freie Weglänge der Elektronen, desto seltener sind die Zusammenstöße, desto geringer ist die Temperaturstrahlung. Dann muß aber auch die wahre Absorption (bei der die absorbierte strahlende Energie sich in molekulare Wärmebewegung umwandelt) mit fallendem Druck abnehmen.

Die vom Elektronengas diffus zerstreute Lichtmenge dagegen ist proportional der Zahl der Elektronen, nicht aber der Zahl ihrer Zusammenstöße. Man kann also sagen, daß der wahre Massenabsorptionskoeffizient des Elektronengases mit fallendem Druck abnimmt, während

der Massenstreuungskoeffizient unverändert bleibt (wenn das Elektronengas genügend durchsichtig ist).

J. Q. Stewart hat die Lichtabsorption durch Elektronen eines ionisierten Gases theoretisch untersucht. Aus seiner Tabelle geht klar hervor, daß bei abnehmendem Druck die wahre Absorption gegenüber der Streuung immer mehr an Bedeutung verliert [1]).

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch in einem nichtionisierten Gase, z. B. wenn man Natriumdampf fluoreszieren läßt. „Bei geringem Druck stimmt ... die gesamte Energie des reemittierten Lichtes mit der aus der primären Strahlung absorbierten Energie überein. Erst bei Zunahme des Druckes wird ein Teil der absorbierten primären Strahlung in molekulare Translationsenergie verwandelt, was sich in einer Erwärmung des fluoreszierenden Dampfes äußert" [2]).

In den tiefen Schichten der Sonnenatmosphäre herrscht wahrscheinlich Strahlungsgleichgewicht. In der Korona dagegen ist der Druck sehr gering, also auch der Massenabsorptionskoeffizient und die Temperaturstrahlung. Daher wird der Wärmeverlust oder Wärmegewinn durch Strahlung in der Korona keine merkliche Rolle spielen; durch Wärmeleitung sicherlich auch nicht; also müssen die Zustandsänderungen in der Korona nach einer Adiabate verlaufen. Andererseits wird man wohl kaum annehmen können, daß die Koronamaterie ganz unbeweglich sei: es werden dort wohl größere oder kleinere Strömungen vorhanden sein. Unter solchen Bedingungen muß aber jede Atmosphäre in den Zustand des „konvektiven" Gleichgewichts treten. Somit kommen wir zum Schluß, daß die Korona wahrscheinlich im konvektiven Gleichgewicht sich befindet, also nach einer Adiabate aufgebaut ist.

§ 34. Mag M die Sonnenmasse bedeuten, r_0 den Photosphärenradius, r die Entfernung eines beliebigen Punktes vom Sonnenzentrum, p, ϱ und T den Druck, die Dichte und die absolute Temperatur an jenem Punkte, r_1 die Entfernung der Basis der Korona vom Sonnenzentrum, p_1, ϱ_1 und T_1 den Druck, die Dichte und die Temperatur an der Koronabasis, G die Gravitationskonstante und r_2 die Entfernung der äußeren Koronagrenze vom Sonnenzentrum.

Für jede Atmosphäre muß die Gleichung

$$dp = -\frac{GM}{r^2}\varrho\, dr \qquad (5)$$

[1]) Phys. Rev. **22**, 331, 1923.

[2]) Arthur Haas, Atomtheorie, S. 160, Berlin und Leipzig 1924.

gelten. Beim Aufbau nach einer Adiabate müssen die Bedingungen

$$p = p_1\left(\frac{T}{T_1}\right)^{\frac{k}{k-1}} \quad \text{und} \quad \varrho = \varrho_1\left(\frac{T}{T_1}\right)^{\frac{1}{k-1}} \tag{6}$$

erfüllt sein, wo k das bekannte Verhältnis der beiden Wärmekapazitäten bedeutet. Führen wir (6) in (5) ein, so erhalten wir:

$$dT = -\frac{(k-1)\,G\,M\,\varrho_1\,T_1\,dr}{k\,p_1\,r^2}. \tag{7}$$

Nach der Zustandsgleichung für ideale Gase muß $p_1 = \frac{R\varrho_1 T_1}{m}$ sein, wo R die universelle Gaskonstante und m das Molekulargewicht bedeuten. Dann erhalten wir aus (7):

$$dT = -\frac{(k-1)\,G\,M\,m\,dr}{k\,R\,r^2}. \tag{8}$$

Bei der Integration der Gleichung (8) muß man in Betracht ziehen, daß in der Entfernung r_2 vom Sonnenzentrum, d. h. an der äußeren Grenze der Korona, die Temperatur $T = 0$ sein muß. Wir erhalten dann:

$$\int_0^{T_1} dT = -\int_{r_2}^{r_1} \frac{(k-1)\,G\,M\,m\,dr}{k\,R\,r^2},$$

oder

$$T_1 = \frac{k-1}{k}\cdot\frac{G\,M\,m}{R}\left(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}\right). \tag{9}$$

§ 35. Die Basis der Korona fällt mit der oberen Grenze der Chromosphäre zusammen. Als Höhe der Chromosphäre kann die Höhe betrachtet werden, bis zu welcher die Hauptbestandteile der Chromosphäre (Wasserstoff und Calcium) steigen.

E. Pringsheim erwähnt, daß man Wasserstofflinien manchmal bis 10′ vom Sonnenrande beobachten kann[1]). Auf diese sonderbare Zahl beruft sich K. F. Bottlinger in seiner Untersuchung über die astronomischen Prüfungsmöglichkeiten der Relativitätstheorie[2]). S. A. Mitchell dagegen sagt: „In Pringsheims excellent book, Physik der Sonne ... it is surprising to read the statement, on page 315, that hydrogen is found in the corona at a distance of 10′ from the sun“[3]). Sollte bei Pringsheim nicht ein Druckfehler vorliegen, und müßte man nicht 10″ statt 10′ lesen?

---

[1]) Vorlesungen über die Physik der Sonne, S. 315, Leipzig und Berlin 1910.
[2]) Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **17**, 150, 1920.
[3]) Eclipses of the Sun, S. 327.

Nach Mitchell erreicht von allen Chromosphärengasen die größte Höhe ionisiertes Calcium; seine bekannten Linien *K* und *H* sollen bis 14000 km über dem Sonnenrande beobachtet werden können[1]), was etwa 19″ entspricht.

Mit dieser Zahl ist aber J. Evershed in einem vor kurzem erschienenen Artikel nicht einverstanden: „This value of the height of the chromosphere appears to be greatly overestimated“ ..., und weiter: „I believe that hydrogen really extends to the same height as ionized calcium“[2]). Die durchschnittliche Höhe der Chromosphäre setzt Evershed gleich 11,8″.

Dagegen veröffentlicht Mitchell eine Erwiderung[3]), worauf Evershed in einem neuen Artikel zugibt, daß über der eigentlichen Chromosphäre noch „a very faint aura of Ca + “ existieren mag, die zuweilen bis zu 14000 km sich erstrecken kann[4]). Diese „aura“ könne aber nicht als Chromosphäre betrachtet werden.

Ich glaube, daß Evershed recht hat, darum akzeptiere ich auch seine Zahl (11,8″) für die Höhe der Chromosphäre.

Die scheinbare Größe des Photosphärenradius r_0 beträgt 15′ 59,63″ = 959,63″ (vgl. I. Teil, § 5), also ist diejenige von r_1 gleich 959,63′ + 11,8″ = 971,43″. Somit erhalten wir:

$$r_1 = \frac{97143\, r_0}{95963}. \tag{10}$$

Was r_2 anbetrifft, d. h. die Entfernung der äußeren Koronagrenze vom Sonnenzentrum, so haben wir darüber keine genauen Daten zur Verfügung. Auf einer photographischen Platte erscheint die Korona um so ausgedehnter, je länger die Exposition gewährt hat. Wenn die Sonnenfinsternis nicht wenige Minuten, sondern viele Stunden dauern würde, und wenn dabei das störende Tageslicht ebenso stark abgeschwächt wäre wie in tiefer Nacht, so würde zweifellos die Ausdehnung der Korona auf der photographischen Platte eine noch viel größere sein, höchstwahrscheinlich beträchtlich über $10\, r_0$ vom Sonnenrande (also über $11\, r_0$ vom Sonnenzentrum). Dann können wir schreiben:

$$11\, r_0 < r_2 < \infty. \tag{11}$$

---

[1]) Astrophys. Journ. **38**, 438 f., 1913.
[2]) Observatory **609**, 45, 1925.
[3]) Ebenda **611**, 108—110, 1925.
[4]) Ebenda **612**, 146, 1925.

Aus (9), (10) und (11) erhalten wir:

$$\frac{k-1}{k}\cdot\frac{GMm}{R}\left(\frac{95963}{97143\,r_0}-\frac{1}{11\,r_0}\right)$$
$$<T_1<\frac{k-1}{k}\cdot\frac{GMm}{R}\left(\frac{95963}{97143\,r_0}-\frac{1}{\infty}\right). \qquad (12)$$

§ 36. Die in der Korona möglicherweise existierenden gewöhnlichen Gase werden wahrscheinlich in Atome dissoziiert sein; Elektronengas ist natürlich auch einatomig; in solchem Falle muß aber bekanntlich $k=\frac{5}{3}$ sein. Weiter setzen wir: $G=6{,}667\,.\,10^{-8}$, $R=8{,}313\,.\,10^{7}$, $\log M=33{,}299\,512\,9$ und $\log r_0=10{,}842\,034\,5$ (vgl. I. Teil, § 5). Dann erhalten wir:

$$6{,}916\,476\,4+\log m<\log T_1<6{,}958\,403\,4+\log m. \qquad (13)$$

In der Tabelle 2 habe ich nach (13) die maximalen und minimalen Werte von T_1 berechnet. Wie man sieht, ist eine Korona aus Wasserstoff ganz unmöglich, weil sie Temperaturen von Millionen Grad für die Basis der Korona verlangen würde (wenn die Gravitationskraft nicht etwa durch Strahlungsdruck aufgewogen sein sollte).

Tabelle 2.

Effektives Molekulargewicht der Koronamaterie	Entsprechende Temperatur an der Basis der Korona	
	Minimum	Maximum
2,016 (molekularer Wasserstoff)	16 632 858° abs.	18 318 667° abs.
1,008 (atomarer Wasserstoff)	8 316 429	9 159 333
1/2 (ionisierter Wasserstoff)	4 125 213	4 543 321
1/10	825 043	908 664
1/100	82 504	90 866
1/500	16 501	18 173
1/1000	8 250	9 087
1/1300	6 346	6 990
1/1500	5 500	6 058
1/1600	5 156	5 679
1/1784,1	4 624	5 093
1/1964,9	4 199	4 624
1/2500	3 300	3 635
1/3000	2 750	3 029
1/4000	2 063	2 272
1/5000	1 650	1 817

Wollen wir die effektive Sonnentemperatur durch T_0 bezeichnen. In einem früheren Artikel habe ich gezeigt, daß wenn ein von der Sonne bestrahlter Körper nur unendlich kurze Lichtwellen absorbieren kann, seine Temperatur immer gleich T_0 sein wird, unabhängig von der Ent-

fernung von der Sonne. Kann der Körper nur unendlich lange Lichtwellen absorbieren, so ist seine Temperatur gleich $\frac{T_0}{\alpha}$, wo α das Verhältnis von 4π zum Raumwinkel bedeutet, unter welchem die Photosphäre vom Körper aus betrachtet erscheint[1]).

Dicht an der Photosphäre ist dieser Raumwinkel gleich 2π, also ist $\alpha = 4\pi/2\pi = 2$, und die entsprechende Temperatur $\frac{T_0}{\alpha} = \frac{T_0}{2}$. Die Temperatur eines beliebigen Körpers dicht an der Photosphäre kann offenbar nur zwischen $\frac{T_0}{2}$ und T_0 liegen. Zu einem solchen Resultat war auch E. A. Milne gekommen[2]).

Befindet sich der Körper an der Basis der Korona (11,8″ über der Photosphäre), so erscheint die Photosphäre vom Körper aus betrachtet unter einem Raumwinkel von $2\pi \,.\, 0{,}844\,61$, also ist $\alpha = \frac{4\pi}{2\pi \,.\, 0{,}844\,61}$ $= 2{,}367\,96$ und die untere Temperaturgrenze $\frac{T_0}{\alpha} = 2423^0$ abs.

Ich habe aber gezeigt, daß selbst eine außerordentlich geringe Absorptionsfähigkeit im sichtbaren Spektralgebiet genügen würde, um diese Temperatur bedeutend zu erhöhen[3]). Es ist auch gar nicht anzunehmen, daß Koronagase nur das äußerste Ende des Spektrums absorbieren, sondern sie absorbieren wahrscheinlich sehr verschiedene Teile des letzteren. Dann muß sich aber die Temperatur der Koronagase derjenigen eines „grauen" Körpers nähern.

Die Temperatur eines „grauen" (oder auch eines „schwarzen") Körpers ist gleich $T_0/\sqrt[4]{\alpha}$. An der Photosphärenoberfläche ist $\alpha = 2$, also die entsprechende Temperatur $T_0/\sqrt[4]{2}$. Zu diesem Resultat ist bereits K. Schwarzschild gekommen[4]). An der Basis der Korona ist $T_1 = \frac{T_0}{\sqrt[4]{\alpha}} = \frac{T_0}{\sqrt[4]{2{,}367\,96}} =$ etwa 4624^0 abs. Diesen Wert wollen wir akzeptieren.

§ 37. Wir wollen jetzt sehen, ob dieser Wert nicht den Beobachtungen widerspricht.

---

[1]) ZS. f. Phys. **28**, 314 f., 1924.
[2]) Phil. Mag. (6) **44**, 895, 1922; Monthly Not. Roy. Astr. Soc. **82**, 369, 1922.
[3]) l. c., S. 319.
[4]) Nachr. Kön. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl. 1906, S. 46.

J. Wilsing findet, daß die wahre mittlere Temperatur der Photosphäre gleich 5900° abs. sei; das ist aber nur ein Durchschnittswert für die ganze Sonnenscheibe. Für das Zentrum der Sonnenscheibe muß 6760° angenommen werden und für den Rand 5400° abs. Letzterer Wert ist mit der wahren Temperatur der obersten Photosphärenschicht identisch [1]). An der Basis der Korona muß die Temperatur natürlich niedriger sein als 5400° abs. Das widerspricht nicht der von uns angenommenen Temperatur (4624° abs.) an der Koronabasis.

In einem mir unzugänglichen Artikel berechnet S. Hirayama die Temperatur der umkehrenden Schicht auf 5210° [2]), was ebenfalls unserer oben erwähnten Annahme nicht widerspricht.

Bedeutend geringere Temperaturen erhält R. T. Birge. Auf Grund spektroskopischer Beobachtungen an den CN-Bändern kommt er zum Schluß, daß die Temperatur der umkehrenden Schicht 4000° C $\pm$ 500° betrage [3]). Dagegen muß ich bemerken, daß unter gleichen Druckbedingungen die Bandenspektra immer in den kälteren Teilen der Sonnenatmosphäre stärker auftreten (besonders in den Flecken). Die umkehrende Schicht besteht wahrscheinlich aus heißeren aufsteigenden und kälteren absteigenden Strömungen; letztere spielen wahrscheinlich beim Zustandekommen des CN-Spektrums die Hauptrolle. Dann stellt aber die von Birge gefundene Zahl gar nicht die durchschnittliche Temperatur der umkehrenden Schicht vor, sondern die Temperatur der kälteren absteigenden Strömungen.

R. Lundblad findet 4500° abs. als Temperatur der äußersten Sonnenschicht [4]). Gegen Lundblads Berechnungen hat vor kurzem Hilding Faxén eine Kritik veröffentlicht, in der er zum Schluß kommt, daß es noch gar nicht erwiesen sei, daß Lundblads Verfahren konvergiere. Und wenn dies auch der Fall sein sollte, so wisse man nicht, ob es den richtigen Wert ergebe [5]).

J. Q. Stewart findet, daß wenn die effektive Photosphärentemperatur 6000° und die Temperatur der umkehrenden Schicht 5100° beträgt, die Helligkeit der Fraunhoferschen *D*-Linie etwa 0,50 der Helligkeit des benachbarten unverdunkelten kontinuierlichen Spektrums betragen müßte. In Wirklichkeit beträgt dieser Bruch nur etwa 0,10, woraus Stewart

---

[1]) Publikationen d. Astrophys. Obs. Potsdam **23**, Stück 4, 30 f., 1917.
[2]) Astronomischer Jahresbericht für das Jahr 1918, **20**, 133.
[3]) Astrophys. Journ. **55**, 273, 1922.
[4]) Astrophys. Journ. **58**, 113, 1923.
[5]) Astronomische Nachrichten Nr. 5366, 242, 1925.

schließt, daß die Temperatur der umkehrenden Schicht etwa 4000° betrage [1]).

Dagegen bemerke ich, daß die Helligkeit vom Zentrum der Sonnenscheibe gegen den Rand abnimmt. Wenn man die zentralen Teile der Sonnenscheibe spektroskopisch untersucht (wie es oft der Fall ist), so entspricht die Helligkeit des unverdunkelten Spektralgebiets nicht einer Temperatur von 6000°, sondern einer höheren (vgl. die oben erwähnte Untersuchung von J. Wilsing).

Einen anderen Einwand macht E. A. Milne. Er weist darauf hin, daß die höheren Schichten der Sonnenatmosphäre relativ ärmer an Atomen in „erregtem Zustande" sein müssen. „This would lead to an absorption line in which the residual intensity was less than that of black radiation corresponding to the temperature of the highest levels" [2]).

§ 38. Wie man sieht, sind die bis jetzt gemachten Versuche, die Temperatur der höheren Schichten der Sonnenatmosphäre zu bestimmen, sehr unsicherer Natur. Man kann also in ihnen keine Widerlegung der von uns theoretisch abgeleiteten Zahl (4624° abs.) sehen. Die wirkliche Temperatur an der Basis der Korona dürfte wohl kaum sehr weit davon entfernt sein.

Wenn aber $T_1 = 4624°$ abs. ist, so muß nach Tabelle 2 das effektive Molekulargewicht der Koronamaterie zwischen 1/1784,1 und 1/1964,9 liegen. Zwischen diesen (recht engen) Grenzen liegt nun gerade das „Atomgewicht" des Elektronengases, welches nach L. Flamm 1/1832,8 beträgt [3]).

Wir haben angenommen, daß in der Korona das konvektive Gleichgewicht herrscht, in tieferen Schichten das Strahlungsgleichgewicht; den Übergang aus dem einen Gleichgewicht in das andere haben wir an die Basis der Korona verlegt. In Wirklichkeit wird dieser Übergang natürlich kein scharfer sein. Sollte man aber der Wahrheit nicht näher kommen, wenn man den Übergang von dem einen Gleichgewicht zum anderen nicht an die Koronabasis verlegt, sondern tiefer oder höher?

Das habe ich auch tatsächlich in Tabelle 3 getan, wo der Übergang in verschiedenen Höhen (von 0 bis 1'30") über der Photosphäre angenommen worden ist. Die Tabelle zeigt aber, daß dadurch die Grenzen des effektiven Molekulargewichts nur wenig geändert werden.

---

[1]) Nature **113**, 388 f., 1924.
[2]) Ebenda **114**, 534 f., 1924.
[3]) Phys. ZS. **18**, 518, 1917.

Wir haben angenommen, daß die Korona sich mehr als auf $10\,r_0$ von der Photosphäre erstreckt. Sollte man aber annehmen, daß die äußere Grenze der Korona nur $4\,r_0$ von der Photosphäre entfernt ist (was wahrscheinlich viel zu wenig ist), so würde das zu einem effektiven Molekulargewicht von 1/1567,1 führen, was immerhin noch recht nahe zum „Atomgewicht" des Elektronengases ist.

A. S. Eddington hat in seiner bekannten Untersuchung über das Strahlungsgleichgewicht der Sterne die effektive Sonnentemperatur gleich 5860° abs. angenommen, die Sonnenmasse $= 1{,}94 \cdot 10^{33}$ g, den Photosphärenradius $= 6{,}96 \cdot 10^{10}$ cm, die absolute Gaskonstante $= 8{,}29 \cdot 10^{7}$ und die Gravitationskonstante $= 6{,}66 \cdot 10^{-8}$ [1]).

Wenn wir diese Werte in (12) einführen, so erhalten wir statt (13):

$$6{,}904\,937\,5 + \log m < \log T_1 < 6{,}946\,864\,5 + \log m. \qquad (14)$$

Tabelle 3.

$r_1 - r_0$ im Winkelmaß	T_1	Effektives Molekulargewicht der Koronamaterie	
		Maximum	Minimum
0	4824° abs.	1/1733,5	1/1906,8
5″	4696	1/1770,4	1/1948,5
11,8″	4624	1/1784,1	1/1964,9
20″	4561	1/1792,4	1/1975,7
30″	4498	1/1797,3	1/1983,2
40″	4443	1/1799,1	1/1987,3
50″	4395	1/1798,9	1/1989,2
1′	4351	1/1797,4	1/1989,6
1′10″	4311	1/1794,9	1/1988,9
1′20″	4272	1/1791,6	1/1987,3
1′30″	4236	1/1787,7	1/1985,1

Für die Temperatur an der Koronabasis ergibt sich jetzt:

$$T_1 = T_0/\sqrt[4]{\alpha} = 5860/\sqrt[4]{2{,}367\,96} = \text{etwa } 4724^0 \text{ abs.}$$

Dann wird das effektive Molekulargewicht m kleiner als 1/1700,7 und größer als 1/1873,1 sein müssen. Auch diese Grenzen schließen das „Atomgewicht" des Elektronengases ein.

Wir kommen also zum Schluß, daß das effektive Molekulargewicht der Koronamaterie sich nur sehr wenig vom „Atomgewicht" des Elektronengases unterscheiden kann.

Will wan darin keinen quantitativen Beweis der Elektronengashypothese sehen, so bleiben nur zwei Auswege:

[1]) ZS. f. Phys. **7**, 396, 1921.

1. Man nimmt an, daß die Korona nicht im konvektiven Gleichgewicht sich befinde, sondern in irgendeinem anderen.

2. Man nimmt an, daß die Gravitation durch Strahlungsdruck zum größten Teil aufgewogen sei und zufällig gerade so, daß das „Atomgewicht" des Elektronengases vorgetäuscht werde.

Die Untersuchung dieser Möglichkeiten behalte ich mir vor.

Zum Schluß möchte ich noch zwei Druckfehler im I. Teile berichtigen: Auf Seite 277 (Zeile 14 von oben) ist bei 6,667 der Faktor 10^{-8} ausgefallen. Auf Seite 291 (Zeile 2 von oben) müßte bei 400 nicht cal, sondern kcal stehen.

Dorpat, 28. August 1925.

Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten.

Von **G. Szivessy** in Münster i. W.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1925.)

Nach der Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten müßte eine solche in einem konstanten magnetischen Felde eine elektrische Ladung ihrer gegen die Feldrichtung geneigten Begrenzungsflächen erhalten. Es wurde bei vier verschiedenen anisotropen Flüssigkeiten nach dieser von der Bornschen Theorie vorausgesagten Erscheinung gesucht; dieselbe konnte jedoch in keinem Falle nachgewiesen werden, obgleich die Versuchsanordnung noch den 10^6ten Teil des zu erwartenden Effektes festzustellen gestattet hätte.

§ 1. Einleitung. Herr Born[1]) hat vor einiger Zeit eine Theorie der anisotropen Flüssigkeiten entworfen unter der Annahme, daß deren Moleküle, die man sich bekanntlich als lange Stäbchen mit ungleichartigen Enden vorzustellen hat[2]), elektrische Dipole sind. Die Temperaturabhängigkeit der optischen Parameter der anisotropen Flüssigkeiten ließ sich mit dieser Theorie erklären; insbesondere war sie auch in der Lage, die großen Temperaturkoeffizienten der Brechungsindizes in der anisotrop-flüssigen Phase, sowie das verschiedene Vorzeichen dieser Koeffizienten bei der ordentlichen und der außerordentlichen Welle gut wiederzugeben.

Aus der Bornschen Theorie lassen sich nun einige Folgerungen ziehen, die bisher experimentell noch nicht nachgeprüft wurden; so z. B. führt sie zu dem Sehlusse, daß eine anisotrope Flüssigkeit an den Begrenzungsflächen elektrische Ladungen aufweisen muß, wenn die Moleküle durch irgendwelche äußeren Kräfte mit ihren Längsachsen parallel gestellt wurden.

Wenn nämlich die Moleküle einer solchen Flüssigkeit, wie die Bornsche Theorie annimmt, Dipole sind, deren Achsen mit den Längsachsen der Moleküle zusammenfallen, so ist eine Parallelrichtung der letzteren gleichbedeutend mit einer Parallelstellung der Dipolmomente; diese wird aber eine elektrische Polarisation und damit das Auftreten von elektrischen Ladungen an den Grenzen der anisotropen Flüssigkeit zur Folge haben.

---

[1]) M. Born, Berl. Ber. 1916, S. 614; M. Born und F. Stumpf, ebenda 1916, S. 1043; M. Born, Ann. d. Phys. **55**, 221, 1918.

[2]) Vgl. die Referate von R. Schenck, Jahrb. d. Radioakt. **6**, 572, 1909, und F. Stumpf, ebenda **15**, 1, 1918, sowie die zusammenfassende Darstellung von W. Voigt, Phys. ZS. **17**, 76, 128, 152, 305, 1916.

Als Mittel zur Parallelstellung der Molekülachsen kann ein äußeres konstantes Magnetfeld benutzt werden. Die orientierende Wirkung eines solchen ist bei vielen anisotropen Flüssigkeiten beobachtet worden [1]) und schon seit längerer Zeit bekannt; sie wurde zuerst von Lehmann [2]) festgestellt und später von Vieth [3]) erneut nachgewiesen. Bose [4]) fand bei der anisotropen Phase von Anisaldazin, daß sich die Moleküle in einem hinreichend starken magnetischen Felde mit ihren Symmetrieachsen parallel der Feldrichtung stellen. Bald darauf konnte Herr Mauguin [5]) bei anisotrop-flüssigen Schichten von Azoxyphenetol und Azoxyanisol zeigen, daß in einem normal zur Schichtebene gerichteten magnetischen Felde die Längsachsen der Moleküle eine Orientierung parallel der Feldrichtung erfahren und durch ein der Schichtebene paralleles Magnetfeld in die Schichtebene gedreht werden. Auch die von Herrn Kast [6]) bei verschiedenen anisotropen Flüssigkeiten beobachtete Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von einem äußeren magnetischen Felde läßt sich nach Herrn Ornstein [7]) durch die Annahme erklären, daß die Moleküle oder die Elementarkristalle eine durch die Wärmebewegung behinderte Ausrichtung erfahren.

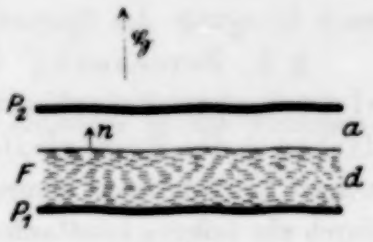


Fig. 1.

Bei einer in ein konstantes magnetisches Feld gebrachten anisotropen Flüssigkeit wird demnach nach der Bornschen Dipoltheorie zu erwarten sein, daß die gegen die Feldrichtung geneigten Begrenzungsflächen elektrische Ladungen erhalten werden [8]).

---

[1]) Gewisse der hierher gehörenden Substanzen, die sich durch große Viskosität der anisotrop-flüssigen Phase auszeichnen, bilden eine Ausnahme und verhalten sich in einem magnetischen Felde indifferent, so z. B. benzoesaures Cholesteryl; vgl. z. B. W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 147, 1924.

[2]) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, S. 75, Leipzig 1904.

[3]) G. Vieth, Die magnetische Drehung der Polarisationsebene in flüssigen Kristallen. Dissert. Halle 1910, S. 26; Phys. ZS. **12**, 546, 1911.

[4]) E. Bose, Phys. ZS. **12**, 60, 1911.

[5]) Ch. Mauguin, C. R. **152**, 1680, 1911.

[6]) W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 145, 1924; M. Jezewski, Journ. d. phys. et le Radium **5**, 59, 1924; Ann. d. Phys. **75**, 108, 1924.

[7]) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924.

[8]) M. Born und F. Stumpf, Berl. Ber. 1916, S. 1060.

Zum Nachweis dieses für die Dipolnatur der Moleküle charakteristischen Effektes kann die in Fig. 1 skizzierte Anordnung benutzt werden. Eine ebene Schicht einer anisotropen Flüssigkeit F ist auf einer Matallplatte P_1 ausgebreitet; parallel zu der freien Oberfläche der Flüssigkeit befindet sich in kleinem Abstande die Metallplatte P_2. Wird nun ein hinreichend starkes Magnetfeld erregt, dessen Richtung normal zu den Platten verläuft, so werden die zu den Platten parallelen Begrenzungsflächen der anisotropen Flüssigkeitsschicht elektrische Ladungen von entgegengesetztem Vorzeichen erhalten; die Platten werden daher nach Erregung des Magnetfeldes eine Potentialdifferenz besitzen müssen.

§ 2. Berechnung der durch das Magnetfeld erzeugten elektrischen Polarisation. Wir berechnen zunächst die Flächendichte ω der Elektrizität, die nach der Bornschen Theorie bei der zuletzt besprochenen Anordnung, infolge Ausrichtung der Dipolmoleküle durch ein äußeres konstantes magnetisches Feld an den ebenen Begrenzungsflächen der anisotropen Flüssigkeit auftreten muß.

Die äußere Normale der freien ebenen Begrenzungsfläche sei n, die Richtung des Magnetfeldes von der Stärke $\mathfrak{H}$ möge mit der Richtung von n zusammenfallen (Fig. 1). Wir haben dann an dieser Fläche

$$\omega = \mathfrak{P}_n, \tag{1}$$

wobei $\mathfrak{P}$ das elektrische Moment der Volumeneinheit bedeutet. Ist $\mathfrak{p}_i$ das Dipolmoment eines einzelnen Moleküls, φ_i der Winkel zwischen $\mathfrak{p}_i$ und n, so gilt

$$\mathfrak{P}_n = \Sigma \mathfrak{p}_{in} = \Sigma |\mathfrak{p}_i| \cos \varphi_i,$$

wobei man die Summierung über sämtliche Moleküle in der Volumeneinheit zu erstrecken hat und zu beachten ist, daß die Richtung von $\mathfrak{p}_i$ in die Längsachse des betreffenden Moleküls fällt. Betrachten wir eine chemisch einheitliche anisotrope Flüssigkeit, so werden die einzelnen Dipolmomente $\mathfrak{p}_i$ sich nur durch ihre Richtungen unterscheiden und den gemeinsamen Betrag $|\mathfrak{p}|$ besitzen; wir können somit schreiben

$$\mathfrak{P}_n = |\mathfrak{p}| \Sigma \cos \varphi_i. \tag{2}$$

Das magnetische Moment $\mathfrak{m}$ eines Moleküls fällt ebenfalls in Richtung der ausgezeichneten Längsachse, es möge mit $\mathfrak{p}$ gleich gerichtet sein[1]). Beim Anlegen eines magnetischen Feldes werden die Moleküle versuchen, sich in Richtung des Feldes einzustellen, wobei die Wärme-

[1]) Sind die Vektoren $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{p}$ in den Molekülen nicht gleich, sondern entgegengesetzt gerichtet, so kehrt sich das Vorzeichen in der Schlußformel für ω um.

bewegung entgegenwirkt, und es bildet sich ein statistisches Gleichgewicht aus. Die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, deren Dipolmomente zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ liegen, sei dN. Um dN anzugeben, benutzen wir den Boltzmannschen Satz der klassischen statistischen Mechanik und erhalten

$$dN = \alpha e^{\frac{|\mathfrak{m}||\mathfrak{H}|}{kT}\cos\varphi} \sin\varphi\, d\varphi. \tag{3}$$

Hierin bedeutet k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur; die Konstante α bestimmt sich dadurch, daß

$$\alpha \int_0^{\pi} e^{\frac{|\mathfrak{m}||\mathfrak{H}|}{kT}\cos\varphi} \sin\varphi\, d\varphi = N$$

sein muß, wobei unter N die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeneinheit zu verstehen ist. Hieraus folgt

$$\alpha = \frac{N\beta}{2\,\mathfrak{Sin}\,\beta},$$

falls zur Abkürzung

$$\beta = \frac{|\mathfrak{m}||\mathfrak{H}|}{kT} \tag{4}$$

gesetzt wird.

Aus (2) und (3) ergibt sich

$$\mathfrak{P}_n = \frac{|\mathfrak{p}|N\beta}{2\,\mathfrak{Sin}\,\beta} \int_0^{\pi} e^{\beta\cos\varphi} \sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi = |\mathfrak{p}|\,N\,(\mathfrak{Ctg}\;\beta - \tfrac{1}{\beta}). \tag{5}$$

Führen wir die Loschmidtsche Zahl L ein und bezeichnen das Molekulargewicht unserer anisotropen Flüssigkeit mit M, ihre Dichte mit δ, so gilt die Beziehung

$$N = \frac{\delta}{M} L,$$

und wir erhalten schließlich für die gesuchte Flächendichte der Elektrizität ω aus (1) und (5)

$$\omega = |\mathfrak{p}|\,\frac{\delta}{M} L\,(\mathfrak{Ctg}\,\beta - \tfrac{1}{\beta}). \tag{6}$$

Die Potentialdifferenz φ, welche bei der in Fig. 1 dargestellten Anordnung zwischen den Platten P_2 und P_1 nach Erregung des magnetischen Feldes auftreten muß, ist dann

$$\varphi = \frac{\omega\sigma}{c}(1-\gamma), \tag{7}$$

wobei σ die Flüssigkeitsoberfläche, c die Kapazität der Anordnung und γ eine Konstante bedeutet, die von den Dimensionen des Plattensystems abhängt. Bedeutet d die Dicke der Flüssigkeitsschicht, a den Abstand der Platte P_3 von der freien Flüssigkeitsoberfläche, und ist a^2 klein gegen d^2 und gegen σ, so berechnet sich γ im Falle einer kreisförmigen Flüssigkeitsoberfläche in erster Annäherung zu

$$\gamma = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a \left\{ (\sigma + \pi d^2)^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2d} \sigma^{-\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma + \pi d^2} \right)^{3/2} a \right\} \tag{8}$$

§ 3. Größenordnung des zu erwartenden Effektes. In (6) kommt wegen (4) außer der Temperatur T der Flüssigkeit noch das unbekannte magnetische Moment $\mathfrak{m}$ des Flüssigkeitsmoleküls vor; wir beschränken uns daher im folgenden auf den Fall vollkommener Parallelstellung der Moloküle und erhalten für diesen aus (6)

$$\omega = |\mathfrak{p}| \frac{\delta}{M} L. \tag{9}$$

Eine sehr weitgehende Annäherung an diesen Grenzfall völliger Ausrichtung läßt sich erfahrungsgemäß schon mit verhältnismäßig geringen magnetischen Feldstärken bewirken. Bose[1]) konnte z. B. bei Anisaldazin eine merklich vollständige Parallelorientierung der Molekülachsen schon mit etwa 1000 Gauß erreichen; Herr Mauguin[2]) erzielte bei *p*-Azoxyanisol Sättigung der Ausrichtung bei 5000 Gauß. Auch die Beobachtungen von Herrn Kast[3]) zeigen, daß bei Feldstärken von dieser Größenordnung der vollkommenen Ausrichtung recht nahegekommen wird.

Für die zu erwartende Potentialdifferenz φ erhält man dann aus (7) und (9)

$$\varphi = |\mathfrak{p}| \frac{\delta}{M} L \frac{\sigma}{c} (1 - \gamma).$$

Der in elektrostatischen Einheiten gemessene Betrag des Dipolmoments $|\mathfrak{p}|$ ergibt sich nach der Bornschen Theorie[4]) zu

$$|\mathfrak{p}| = 1{,}5 \sqrt{\frac{k}{\pi L}} \sqrt{\frac{M\Theta}{\delta}},$$

wobei Θ eine gewisse, für die betreffende Flüssigkeit charakteristische Temperatur ist, oberhalb welcher eine spontane Anisotropie nicht eintreten kann.

---

[1]) E. Bose, l. c.
[2]) Ch. Mauguin, l. c.
[3]) W. Kast, l. c.
[4]) M. Born, Berl. Ber. 1916, S. 622; Ann. d. Phys. **55**, 224, 1918.

Für unsere, in elektrostatischen Einheiten gemessene Potentialdifferenz φ können wir daher auch schreiben

$$\varphi = 1{,}5 \sqrt{\frac{kL}{\pi}} \sqrt{\frac{\delta\Theta}{M}} \frac{\sigma}{c} (1 - \gamma).$$

Bei der Versuchsanordnung, auf die weiter unten (§§ 4, 5) näher eingegangen wird, war $\sigma = 1{,}33\ \text{cm}^2$, $d = 0{,}3$ cm, $a = 0{,}05$ cm, somit nach (8) $1 - \gamma = 0{,}97$; die Gesamtkapazität der Anordnung betrug $c = 155$ cm. Führen wir diese Werte in den letzten Ausdruck für φ ein und nehmen außerdem für die Loschmidtsche Zahl $L = 6 \cdot 10^{23}$, für die Boltzmannsche Konstante $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$, so erhalten wir

$$\varphi = 63{,}9 \sqrt{\frac{\delta\Theta}{M}} \text{ el.-stat. Einh.} = 1{,}92 \sqrt{\frac{\delta\Theta}{M}} \cdot 10^4 \text{ Volt.} \qquad (10)$$

Um φ aus diesem Ausdruck zu berechnen, muß man die charakteristische Temperatur Θ kennen, die Herr Born[1]) für einige anisotrope Flüssigkeiten aus der Temperaturabhängigkeit ihrer optischen Parameter ermittelt hat. Wir können uns jedoch hier damit begnügen, für φ eine gewisse untere Grenze anzugeben. Ist ϑ die Umwandlungstemperatur, bei welcher der Übergang aus der anisotropen in die isotrope flüssige Phase erfolgt, so ist $\Theta > \vartheta$; ferner können wir für die Dichten der anisotropen Flüssigkeiten

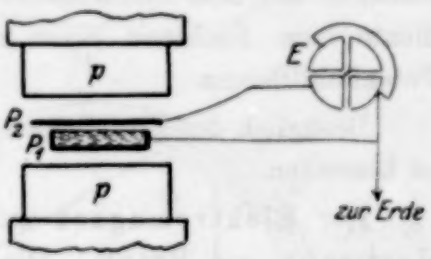


Fig. 2.

$$\delta > 1$$

annehmen[2]). Für unsere im Magnetfelde zu erwartende elektrische Potentialdifferenz φ erhalten wir somit eine untere Grenze $\overline{\varphi}$, wenn wir in (10) $\delta = 1$ setzen und ϑ an Stelle von Θ schreiben, so daß sich ergibt

$$\overline{\varphi} = 1{,}92 \sqrt{\frac{\vartheta}{M}}\ 10^4 \text{ Volt.}$$

---

[1]) M. Born und F. Stumpf, l. c.

[2]) Vgl. z. B. F. Dickenschied, Untersuchungen über Dichte, Reibung und Kapillarität kristallinischer Flüssigkeiten. Dissert. Halle 1908; daselbst auch Literaturangaben.

Wir geben hier $\overline{\varphi}$ für einige anisotrope Flüssigkeiten an, und zwar für diejenigen Substanzen, die bei den gleich zu besprechenden Versuchen zur Verwendung kamen[1]);

Anisaldazin . . . . . ($M = 268$, $\vartheta = 442^0$ abs.) $\overline{\varphi} = 2{,}47 \cdot 10^4$ Volt,
Anisolazoxyphenetol . ($M = 272$, $\vartheta = 366{,}5^0$ abs.) $\overline{\varphi} = 2{,}23 \cdot 10^4$ Volt,
p-Azoxyphenetol . . . ($M = 286$, $\vartheta = 409{,}9^0$ abs.) $\overline{\varphi} = 2{,}30 \cdot 10^4$ Volt,
p-Azoxyanisol . . . . ($M = 258$, $\vartheta = 387^0$ abs.) $\overline{\varphi} = 2{,}35 \cdot 10^4$ Volt.

§ 4. Versuchsanordnung. Beim Suchen nach der elektrischen Polarisation, die gemäß der Dipoltheorie bei einer anisotropen Flüssigkeit in einem magnetischen Felde erwartet werden mußte, wurde die in Fig. 2 schematisch dargestellte Versuchsanordnung benutzt, welche der in § 1 skizzierten nachgebildet war. p bedeuten die Polschuhe eines Elektromagneten; zwischen diese konnte der geerdete Metalltrog P_1 gebracht werden, der die zu untersuchende anisotrope Flüssigkeit enthielt und so orientiert war, daß die Richtung des magnetischen Feldes senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche verlief. Parallel zu dieser befand sich die von P_1 isolierte, mit dem Elektrometer E verbundene Metallplatte P_2; letzteres diente zum Nachweis einer zwischen P_2 und P_1 etwa vorhandenen Potentialdifferenz.

Bezüglich der Einzelheiten der Versuchsanordnung ist nachfolgendes zu bemerken.

Der Elektromagnet war ein großer Halbringelektromagnet von Hartmann und Braun. Die benutzten Polschuhe waren zylindrisch mit ebenen, kreisförmigen Endflächen und 2,5 cm Abstand. Der Betriebsstrom wurde von einer Akkumulatorenbatterie geliefert und betrug bei den endgültigen Versuchen 18 Ampere; die mittels einer geeichten Wismutspirale ausgemessene magetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ hatte dann bei dieser Stromstärke an der Stelle des Flüssigkeitstroges P_1 den Betrag $|\mathfrak{H}| = 6600$ Gauß. Der Elektromagnet war so aufgestellt, daß die ebenen Polschuhe horizontal lagen, die Richtung des merklich homogenen Feldes somit vertikal verlief.

Das Elektrometer E war ein Quadrantenelektrometer von Dolezalek, das in Quadrantenschaltung benutzt wurde; das Nadelpotential lieferten 20 kleine Akkumulatoren. Das eine Quadrantenpaar blieb dauernd geerdet; die Erdleitung des anderen, mit der Platte P_2

[1]) Die Angaben für M und ϑ sind entnommen aus Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., 1, 379, Berlin 1923.

verbundenen Quadrantenpaares konnte mit Hilfe eines besonderen Schlüssels unterbrochen werden. Sämtliche Zuleitungen und Hilfsteile waren auf das sorgfältigste durch geerdete metallische Schutzhüllen gegen äußere elektrostatische Einwirkungen abgeschirmt; als Isoliermaterial diente ausnahmslos Bernstein. Das Instrument besaß bei der benutzten Nadelspannung eine Empfindlichkeit von 252 Skalenteilen pro Volt.

Flüssigkeitstrog P_1 und Platte P_2 bildeten einen Kondensator, der in Fig. 3 besonders dargestellt ist (*a* Axenschnitt im Aufriß, *b* Grundriß nach Entfernung des Deckels *D*). Das kreiszylindrische Messinggefäß *M* von 2 cm lichter Höhe und 7,2 cm innerem Durchmesser trug den abhebbaren Messingdeckel *D* und wurde durch die 0,4 cm starke Messingplatte *T*, die mit der Wandung verschraubt war und im Bedarfsfalle herausgenommen werden konnte, in zwei Hälften geteilt.

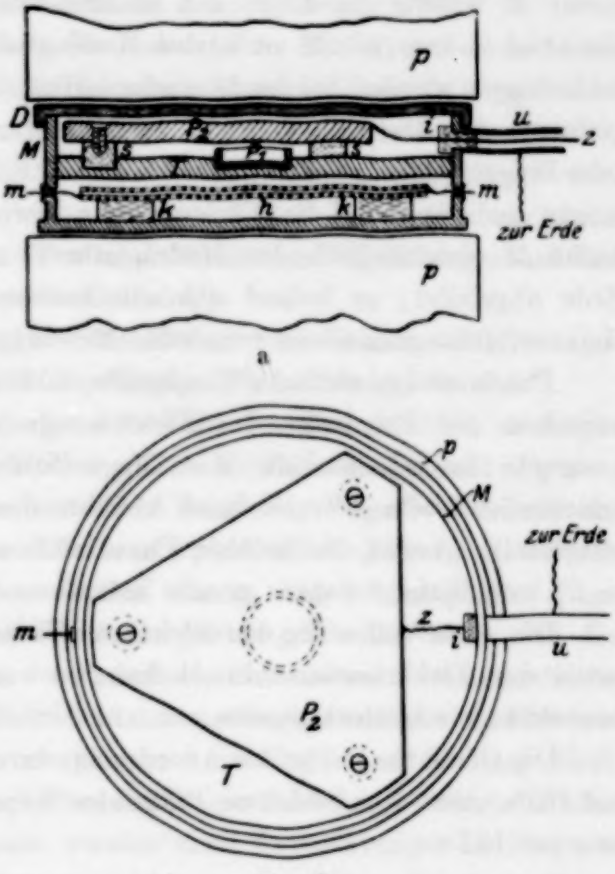


Fig. 3.

Die untere Hälfte enthielt die Heizvorrichtung *h*, die zur Erwärmung der zu untersuchenden Substanz diente. Sie bestand aus einer Spirale von 0,02 cm starkem Manganindraht, die auf einer rechteckigen Glimmerplatte aufgewickelt und zwischen dünnen Asbestschichten eingebettet war; gestützt wurde sie von den (mit Talkum-Wasserglas auf dem Gefäßboden aufgekitteten) kleinen Glasquadern *k*. Die Zuleitungen *m* der Heizspirale waren durch die Wandung von *M* isoliert hindurchgeführt. Der Heizstrom wurde von einer Akkumulatorenbatterie geliefert und konnte durch Schieberwiderstände reguliert werden; er hatte, je nach Bedarf, eine Stärke von 2 bis 3 Ampere.

In der oberen Hälfte des Gefäßes befand sich der Flüssigkeitstrog P_1, ein vergoldetes zylindrisches Messinggefäß von 1,3 cm innerem Durchmesser und 0,3 cm lichter Höhe, das in einer zentralen Ausbohrung der Mittelplatte T saß. Die 0,2 cm starke Messingplatte P_2 wurde durch kleine, mit ihr fest verschraubte Bernsteinsäulchen s getragen, welche in am Rande der Platte T befindliche Ausbohrungen paßten; die Höhen dieser Bernsteinsäulchen waren so abgemessen, daß der Abstand zwischen P_2 und der oberen Begrenzungsebene von P_1 0,05 cm betrug. Sowohl Trog P_1 als auch Platte P_2 konnten leicht herausgenommen bzw. einsetzt werden. Die Verbindung zwischen der Platte P_2 und dem Elektrometer E bildete die durch den Bernsteinstopfen i isolierte Zuleitung z, die axial in dem mit M verlöteten Messingrohr u verlief. Die Bernsteinisolierungen wurden, bei den hier erforderlichen Temperaturen, durch die Betätigung der Heizspirale nicht in Mitleidenschaft gezogen; auch nach sehr langem Gebrauche hatte weder ihre Form, noch das Isolationsvermögen gelitten, nur die Färbung war etwas dunkler geworden. Das Gefäß M einschließlich der Mittelplatte T und des Troges P_1 war zur Erde abgeleitet; es befand sich also insbesondere P_2 in bezug auf die Heizvorrichtung in einem geerdeten Messinggehäuse.

Durch einige einfache Handgriffe ließ sich das ganze Gefäß leicht zwischen die Polschuhe des Elektromagneten schieben bzw. in eine geeignete Lage außerhalb des Magnetfeldes bringen. Auch konnte erforderlichenfalls jederzeit durch Abheben des Deckels D und der Platte P_2 festgestellt werden, in welcher Phase sich während der Erwärmung die in P_1 befindliche Substanz gerade befand.

Die Ausschalter für den Elektromagneten und die Heizvorrichtung, sowie der Elektrometerschlüssel konnten vom Platze des Elektrometerfernrohres aus bedient werden.

Die Gesamtkapazität der Anordnung, durch elektrostatische Induktion mit Hilfe eines Kondensators bekannter Kapazität bestimmt, ergab sich zu $c = 155$ cm.

§ 5. Beobachtungsergebnisse. Die Vorversuche wurden mit einem Gemisch, bestehend aus 50 Molprozenten Azoxyphenetol und 50 Molprozenten Azoxyanisol, ausgeführt; bei den endgültigen Beobachtungen kamen, wie schon bemerkt, Anisaldazin, Anisolazoxyphenetol, p-Azoxyphenetol und p-Azoxyanisol zur Verwendung. Von allen diesen Substanzen ist bekannt[1]), daß in einem konstanten äußeren Magnetfelde

[1]) E. Bose, l. c.; Ch. Mauguin, l. c.

von der hier benutzten Stärke eine vollständige oder doch nahezu vollständige Parallelstellung der Moleküle erfolgt (§ 3).

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zunächst die zu untersuchende Substanz in festem, gepulvertem Zustande in den Trog P_1 eingefüllt und durch Erwärmen des letzteren zum Schmelzen gebracht wurde. Durch allmähliches Nachfüllen von fester Substanz konnte leicht erreicht werden, daß die Flüssigkeitsoberfläche mit der oberen Begrenzungsebene von P_1 zusammenfiel; die Dicke der Flüssigkeitsschicht war damit gleich der lichten Höhe des Troges gemacht, betrug also $d = 0{,}3$ cm [1]). Da der Trog einen inneren Durchmesser von 1,3 cm hatte, war der Flächeninhalt der Flüssigkeitsoberfläche $\sigma = 1{,}33\,\text{cm}^2$ [1]).

Nach dem Erkalten bildete die Substanz in dem Troge einen festen Kuchen. Der so gefüllte Trog P_1 wurde in seine Lage in T gebracht und nach Aufsetzen von P_2 und D (Fig. 3) der Heizstrom eingeschaltet, bis die feste Schmelze in die trübe, anisotrope Phase übergeführt war. Der Abstand der Flüssigkeitsoberfläche von der Platte P_2 war dann gleich dem Abstande der letzteren von der oberen Begrenzungsebene des Troges P_1; er betrug somit $a = 0{,}05$ cm [1]).

Durch geeignetes Verstärken des Heizstromes konnte der Klärungspunkt überschritten und die isotrop-flüssige Phase erreicht werden [2]).

Befand sich der Kondensator außerhalb des Magnetfeldes, so zeigte das Elektrometer bei Unterbrechung der Erdleitung des mit P_2 verbundenen Quadrantentpaares natürlich keinerlei Potentialdifferenz an, gleichgültig, in welcher Phase sich die in P_1 befindliche Flüssigkeit befand.

Wurde nun der Kondensator in die in Fig. 3 angegebene Lage zwischen die Polschuhe p des Elektromagneten gebracht, wenn sich die trübe anisotrop-flüssige Phase in P_1 befand, und hierauf das magnetische Feld durch Einschalten des Betriebsstromes erregt, so zeigte die Elektrometernadel ebenfalls keinen merkbaren Ausschlag; ihre Stellung blieb vielmehr beim Ein- und Ausschalten des Magnetfeldes ungeändert. Außer in der anisotrop-flüssigen Phase wurden diese Beobachtungen im Magnetfelde auch oberhalb des Klärungspunktes in der isotrop-flüssigen Phase ausgeführt, sie erfolgten sowohl bei steigender, als auch bei fallender Temperatur. In keinem Falle konnte eine durch das Magnetfeld hervorgerufene elektrische Polarisation der Flüssigkeit festgestellt werden. Dabei folgt aus der oben angegebene Elektrometer-

[1]) In Übereinstimmung mit den in § 3, S. 479 benutzten Zahlenangaben.

[2]) Die hier benutzten Substanzen besitzen nur eine einzige anisotrop-flüssige Phase.

empfindlichkeit sowie den in § 3 für die zu erwartenden Potentialdifferenzen angeführten unteren Grenzen, daß der 10^6te Teil des zu erwartenden Effektes mit der Versuchsanordnung sich noch hätte nachweisen lassen.

Dieses negative Ergebnis wäre verständlich, wenn man annehmen dürfte, daß die Dipolachsen sich im Magnetfelde nicht parallel, sondern senkrecht zur Feldrichtung einstellen; in diesem Falle würde in der Tat in keinem Falle eine elektrische Ladung der Begrenzungsflächen durch ein äußeres Magnetfeld eintreten können, auch nicht bei solchen Begrenzungsflächen, die parallel zur Feldrichtung liegen. Doch wäre eine solche Annahme unvereinbar mit allen übrigen, an anisotropen Flüssigkeiten angestellten Beobachtungen.

Man kann daher sagen, daß die durch ein konstantes Magnetfeld hervorgerufene elektrische Ladung der Bregrenzungsflächen einer anisotropen Flüssigkeit, wie sie aus der Dipoltheorie gefolgert werden muß, von den Beobachtungen nicht bestätigt wird.

Die bei dieser Untersuchung benutzten anisotropen Flüssigkeiten verdanke ich dem Direktor des chemischen Instituts der hiesigen Universität, Herrn Geheimrat Prof. Dr. R. Schenck; für sein liebenswürdiges Entgegenkommen möchte ich mir gestatten, ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, desgleichen der Helmholtz-Gesellschaft für die Bewilligung von Mitteln.

Münster i. Westf., Physikalisches Institut der Universität, Juli 1925.

Zur Termdarstellung der Hg H-Banden.

Von **H. Ludloff** in Münster i. W.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1925.)

Die Terme der Quecksilberbanden werden durch die von A. Kratzer entwickelten Termformeln dargestellt, wobei sich aus den numerischen Daten Aussagen über den Bau des Hg H-Moleküls machen lassen. Die Aufspaltung der scheinbar einfachen Anfangsterme des kurzwelligen Systems wird gezeigt. Die dort auftretenden Störungen werden als Termstörungen nachgewiesen, entgegen einer von E. Hulthén vertretenen Auffassung.

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit macht Hulthén[1]) die Bemerkung, daß seine neuen Ergebnisse mit der früher von A. Kratzer gegebenen Termdarstellung der Hg-Banden nicht verträglich sind[2]). Hulthén glaubt diese Diskrepanz für eine solche von prinzipieller Natur halten zu müssen, so daß die l. c. für Hg und analoge Bandenspektra theoretisch abgeleitete Termformel für die Darstellung dieser Banden nicht geeignet sei. Diese Behauptung soll im folgenden als irrig nachgewiesen werden, indem die auch aus den neuen Messungen von Hulthén isolierbaren Terme durch die angegebenen Termformeln dargestellt werden, so daß es durch das vervollständigte Material nunmehr möglich ist, aus den numerischen Daten Vorstellungen über den Bau des Hg H-Moleküls zu gewinnen. — Außerdem sollen einige Bemerkungen über die Aufspaltung und die Störungen des kurzwelligen Systems gemacht werden, die es ermöglichen, die von Hulthén angezweifelte Termdeutung der Störungen bestehen zu lassen.

Was die Termdarstellung der bereits früher untersuchten Banden betrifft, so hat eine Nachprüfung der früheren Rechnungen ergeben, daß diese in allen Einzelheiten richtig sind, daß jedoch bei der Niederschrift der Arbeit in der Schlußformel bei δ ein Faktor -2 übersehen wurde.

---

[1]) E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925.
[2]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **13**, 82, 1923; Ann. d. Phys. **71**, 89, 1923.

Die Termdarstellung [1]) der Hg-Banden muß deshalb folgendermaßen lauten:

$$\left.\begin{aligned} P_1(m) &= \nu' + F_1(m-1) - f_1(m), & R_1(m) &= \nu' + F_1(m+1) - f_1(m), \\ P_2(m) &= \nu' + F_2(m-1) - f_2(m), & R_2(m) &= \nu' + F_2(m+1) - f_2(m), \\ Q_1(m) &= \nu' + F_1(m) \quad\; - f_2(m), & Q_2(m) &= \nu' + F_2(m) \quad\; - f_1(m). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$F_1(m) = \quad 2(m-E)\Delta + (m-E)^2 B(n) - \mathfrak{B}(m-E)^4 \dots$$
$$F_2(m) = -2(m+E)\Delta + (m+E)^2 B(n) - \mathfrak{B}(m+E)^4 \dots$$
$$f_1(m) = \quad 2(m-\varepsilon)\delta + (m-\varepsilon)^2 b(n) - \beta(m-\varepsilon)^4 \dots$$
$$f_2(m) = -2(m+\varepsilon)\delta + (m+\varepsilon)^2 b(n) - \beta(m+\varepsilon)^4 \dots$$

4219, 4017: $B = 6{,}5641$, $\mathfrak{B} = 2{,}843 \cdot 10^{-4}$, $E = \frac{1}{2}$, $\Delta = 2{,}4411$,
3728: $B = 6{,}3103$, $\mathfrak{B} = 1{,}53 \cdot 10^{-4}$, $E = \frac{1}{2}$, $\Delta = 2{,}452$,
4219: $b = 4{,}9434$, $\beta = 4{,}21 \cdot 10^{-4}$, $\varepsilon = \frac{1}{4}$, $\delta = -0{,}792$,
4017, 3728: $b = 5{,}3864$, $\beta = 3{,}63 \cdot 10^{-4}$, $\varepsilon = \frac{1}{4}$, $\delta = -0{,}822$.

Bildet man mit diesen Zahlenwerten die Differenz $f_2(m) - f_1(m)$, so kommt:

$$f_2(m) - f_1(m) = (4\varepsilon b - 4\delta)m + \cdots$$

Für die Bande 4017 ergibt dies die Zahlenwerte:

$$f_2(m) - f_1(m) = (5{,}386 + 4 \cdot 0{,}822)m + \cdots$$
$$= 8{,}674\, m + \cdots$$

in voller Übereinstimmung mit Hulthén.

Auch die von Hulthén neu ausgemessenen Banden 4395 und 4520, die den Oszillationsquantenzahlen $n_a = 0$, $n_e = 2$ und 3 zugeordnet werden, lassen sich nach der Zerlegung in Anfangs- und Endterm gut durch die theoretische Formel darstellen. Während die Werte für den Anfangsterm dieselben bleiben wie bei 4017 und 4219, ergibt sich für den Endterm:

für $n_e = 2$: $\delta = -0{,}76$, $b = 4{,}38$, $\beta = 10{,}64 \cdot 10^{-4}$,
für $n_e = 3$: $\delta = -0{,}66$, $b = 3{,}29$, $\beta = 49{,}06 \cdot 10^{-4}$.

Die Vervollständigungen der Messungen im langwelligen System, die von Hulthén angegeben werden, ermöglichen es nunmehr, allgemeine Aussagen

---

[1]) Die Serien- und Termbezeichnung ist die bei A. Kratzer, l. c., eingeführte, die sich von der Hulthénschen Bezeichnungsweise unterscheidet; die Serien P_1, P_2, R_1, R_2, Q_1, Q_2 bei Hulthén entsprechen bzw. den Serien P_2, P_1, R_2, R_1, Q_1, Q_2 bei Kratzer. Bezüglich des Hulthénschen Termschemas vgl. l. c., S. 33.

über den Endterm der Oszillation zu machen. Bildet man [1]) die Differenz der Nullfrequenzen von den Banden $n_a = 0$, $n_e = 0, 1, 2, 3$, so erhält man:

$$t_{osc}(0) = 0, \qquad t_{osc}(2) = 2169{,}3,$$
$$t_{osc}(1) = 1203{,}7, \qquad t_{osc}(3) = 2801{,}7.$$

Im allgemeinen gelingt es, den Oszillationsanteil der Terme als quadratische Funktion von n darzustellen in der Form: $t_{osc}(n) = n \cdot \nu_e^0 - n^2 \cdot x_e$; versucht man hier eine Darstellung dieser Form, so ergibt sich Folgendes:

$$t_{osc}(2) = 2\,\nu_e^0 - 4\,x_e = 2169{,}3,$$
$$t_{osc}(1) = \nu_e^0 - x_e = 1203{,}7,$$
$$\nu_e^0 = 1322{,}7; \qquad x_e = 119{,}05.$$

Berechnet man nach der theoretischen Formel $t_{osc}(3)$, so ergibt sich

$$t_{osc}(3) = 3\,\nu_e^0 - 9\,x_e = 2896{,}80,$$

was also beinahe um 100 von dem beobachteten Wert abweicht. — Das Versagen der theoretischen Formel ist daraus zu erklären, daß diese die anharmonische Bindung nur in erster Näherung berücksichtigt, während bei $n_e = 3$ die Schwingungsenergie dem Wert der Dissoziationsenergie bereits so nahe ist, daß bei der äußerst stark anharmonischen Bindung auch Glieder höherer Ordnung in n hinzugenommen werden müssen. Auch der berechnete Wert von ν_e^0 ist daher nicht ganz exakt.

Wir gehen nun dazu über, die theoretische Termformel am neu ausgemessenen kurzwelligen System zu prüfen. Die Teilbanden dieses Systems, deren stärkste bei 3500 und 3275 liegen, haben nach Hulthén dieselben Endterme wie die entsprechenden Banden des langwelligen Systems, jedoch von diesen verschiedene Anfangsterme, die den Quantenzahlen $n' = 0, 1, \ldots$ entsprechen mögen. Wie sich aus Tabelle 5 bei Hulthén ergibt, können die Anfangsterme praktisch als einfach gelten, wenn sich auch später herausstellen wird, daß sie nicht identisch dieselben sind; daher gilt auch im kurzwelligen System schließlich das Termschema (1), von dem sich zeigen läßt, daß es nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig ist zur Erklärung der Kombinationsbeziehungen.

Es handelt sich also darum, die F-Terme für $n' = 0$ und $n' = 1$ durch die theoretische Formel darzustellen. Die in dieser Formel vorkommenden Größen B, $\mathfrak{B}$, ε lassen sich am einfachsten berechnen, wenn man den theoretischen Ausdruck für $\Delta F = F(m+1) - F(m-1)$ bildet und mit dem empirischen Material vergleicht. Unter Berücksichtigung der Glieder bis zur 4. Ordnung läßt sich immer schreiben-

[1]) Nach Hulthén, l. c., S. 35.

$\Delta F = 4B(m-\varepsilon) - 8\mathfrak{B}[(m-\varepsilon)+(m-\varepsilon)^3]$. Da der F-Term jetzt als einfach gelten kann, liegt es nahe, anzunehmen, daß das Unterscheidungsmerkmal zwischen F_1 und F_2, nämlich ε, gleich 0 gesetzt werden muß. Wir dürfen hier also annehmen: $\Delta F = 4Bm - 8\mathfrak{B}(m+m^3)$. Die gemessenen Werte von $\Delta F(m) = R_1(m) - P_1(m) = R_2(m) - P_2(m)$, die dem Material von Hulthén entnommen wurden, sind für $n' = 0$ und $n' = 1$ in den Fig. 1 und 2 eingetragen, wobei aus Maßstabsgründen die lineare Funktion $26{,}44\,m$ (bzw. $25{,}61\,m$) von $\Delta F(m)$ abgezogen ist. Nach graphischer Ausgleichung erhalten wir aus den Werten von $\Delta F'^0$ für $m = 8$ und $m = 15$ in der Bande 3500 für den Term $n' = 0$

$$B = 6{,}610;$$
$$\mathfrak{B} = 2{,}43 \cdot 10^{-4}.$$

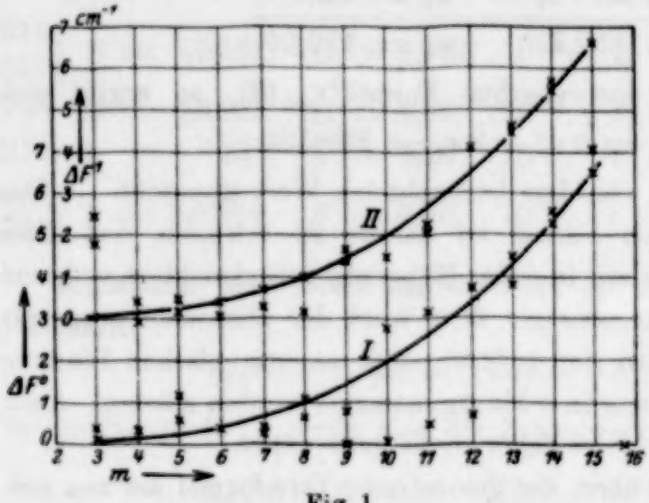


Fig. 1.

Die mit diesen Daten nach der theoretischen Formel berechneten ΔF-Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den aus den Messungen gewonnenen Werten von ΔF, wie man aus der theoretischen Kurve I sehen kann, die in Fig. 1 eingetragen ist. Wir können hiermit gleichzeitig die Gültigkeit der theoretischen Formel als erwiesen ansehen.

Desgleichen erhalten wir aus den Werten von $\Delta F'^1$ für $m = 7$ und $m = 14$ in der Bande 3275 für den Term $n' = 1$:

$$B = 6{,}403; \quad \mathfrak{B} = 2{,}49 \cdot 10^{-4}.$$

Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten von ΔF ist auch für den Anfangsterm dieser Bande ausreichend (vgl. die nach der theoretischen Formel gezeichnete Kurve II in Fig. 1). Allerdings treten hier für $m = 2$ und $m = 3$ gemessene ΔF-Werte auf, die durch die theoretische Formel nicht mehr erfaßt werden. Wir möchten diese Abweichung aber für irreal halten, zumal sie im Kantengebiet liegt und ganz sprunghaft ist. Man könnte daran denken, die abseits liegenden Meßwerte von ΔF durch einen Quadratwurzelausdruck der Form $\sqrt{m^2 - \sigma^2}$ darstellen zu müssen; dies wäre aber gleichbedeutend damit, daß die Banden 3500 und 3275 nicht zu demselben System ge-

hören, also eine verschiedene Elektronenfrequenz besitzen, aus der man auf eine verschiedene Bindung der Kerne und somit auf eine verschiedene Kernschwingungsfrequenz ν_0 schließen muß.

Diese Möglichkeit läßt sich prüfen durch Vergleich der ν_0-Werte, die sich einerseits aus dem empirischen B-Werte einer Bande nach der Theorie, andererseits aus den beiden Banden 3500 und 3275 zusammen ergeben. Nach der Theorie ist nämlich $B = 4 B_0 \cdot \frac{B_0^2}{\nu_0^2}$, so daß man bei Kenntnis von B und B_0 ν_0 errechnen kann. Wir erhalten so mit den empirischen Daten $B = 2{,}43 \cdot 10^{-4}$, $B_0 = 6{,}610$:

$$\nu_0^2 = \frac{4 B_0^3}{B} = \frac{1155{,}219}{2{,}43} \cdot 10^4,$$

$$\nu_0 = 100 \cdot \sqrt{475{,}3988} \sim 2180.$$

Dies ist nach der Theorie der Wert der Kernschwingungsfrequenz des Systems, dem die Bande 3500 angehört. Gehören nun die Banden 3500 und 3275 zu demselben System, so muß sich aus diesen beiden Banden zusammen auf direktem Wege derselbe Wert der Kernschwingungsfrequenz berechnen lassen. Dies geschieht auf folgende Weise: Da jeder Term sich darstellen läßt in der Form $T = C + n \cdot \nu_0 - n^2 x +$ Rot-Term, so haben wir für die Nullfrequenzen [1]):

von $n' = 0$	. . . . .	$C = 28\,617{,}1,$
„ $n' = 1$	. .	$C + (\nu_0 - x) = 30\,602{,}8,$
	also	$\nu_0 - x = 1\,985{,}7.$

Da x nach den Ergebnissen beim langwelligen System von der Größenordnung $\frac{\nu_0}{10}$ ist, so erhalten wir für ν_0 etwa 2180, was mit dem oben nach der Theorie gefundenen Wert ausgezeichnet übereinstimmt. Ferner bemerken wir, daß in den Banden 3500 und 3275 dieselben Auswahlregeln bezüglich der Terme bestehen, was nach den sonstigen Erfahrungen sehr unwahrscheinlich wäre, wenn in der einen Teilbande $\sigma = 0$, in der anderen $\sigma \neq 0$ wäre. Diese Tatsachen lassen es nicht mehr zweifelhaft erscheinen, daß die Banden 3500 und 3275 zu demselben System gehören, und die Abweichung der Meßwerte von ΔF für $m = 2$ und 3 nicht real ist.

---

[1]) Nach Hulthén, l. c., S. 37.

Im Anschluß an die Berechnung dieser Daten versuchen wir uns einige Vorstellungen über das Molekül zu bilden. Das kurzwellige System besitzt eine vom langwelligen wesentlich verschiedene Elektronenfrequenz; da B nun in beiden Systemen nur ganz wenig verschiedene Werte hat (für $n = 0$ $B_0 = 6{,}56$, für $n' = 0$ $B'_0 = 6{,}61$; für $n = 1$ $B_1 = 6{,}31$, für $n' = 1$ $B'_1 = 6{,}40$), ist offenbar das Trägheitsmoment nur in geringem Maße abhängig von der Bahn des Leuchtelektrons, das also auch nur wenig Einfluß auf die Bindung der Kerne besitzt. Das Molekül besteht also vermutlich aus einem neutralen Hg-Atom, dem in gewissem Abstand ein Wasserstoffkern angelagert ist, wobei wir es offen lassen, ob die Bindung der Kerne in elektrostatischer Weise geschieht, d. h. nach kontinuierlicher Deformation der Elektronenhülle sich eine Gleichgewichtslage der Kerne einstellt, oder ob beim Bindungsprozeß sich durch die Forderungen der Quantentheorie neuartige Bahnen für die Elektronen ergeben, die die Kerne in dynamischem Gleichgewicht halten; um das oben beschriebene positive Molekülion, das den Rumpf des gesamten HgH-Moleküls darstellt, kreist in relativ großer Entfernung, wie aus den obigen Daten deutlich zu ersehen ist, das vor dem Bindungsprozeß zum Wasserstoff gehörige Leuchtelektron. Die Zusammensetzung des HgH-Rumpfes aus einem Wasserstoffatom und einem Hg-Ion möchten wir für unwahrscheinlich halten, da die Konfiguration nicht stabil scheint und auf zu große Trägheitsmomente führt. Auch spricht die Entstehungsweise dieses Spektrums dafür, daß das Leuchtelektron dem Wasserstoff entzogen wird, da das Spektrum z. B. durch Leitung von aktivem Wasserstoff über Quecksilberoberflächen [1]) hervorgerufen wird und somit das Elektron des Wasserstoffs schon vor dem Bindungsprozeß sich in größerem Abstand vom Kerne befindet.

Eine merkwürdige Eigenschaft [2]) des HgH-Moleküls sei noch hervorgehoben, die es gemeinsam hat mit den Hydriden von Cd und Zn und überhaupt mit allen Verbindungen, deren Banden nach Violett abschattiert sind: die Zustände kleinerer Energie haben häufig ein größeres Trägheitsmoment. Vergleichen wir z. B. die entsprechenden Anfangsterme des lang- und kurzwelligen Systems. Im Anfangsterm des langwelligen Systems, das also die kleinere Energie besitzt, ist für $n = 0$ $B_0 = 6{,}56$, im kurzwelligen für $n' = 0$ $B'_0 = 6{,}610$; da B_n proportional $\frac{h}{8\pi^2 J_0}$

[1]) K.-F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **116**, 392, 1925.
[2]) Vgl. R. Mecke, ZS. f. Phys. **31**, 1925.

ist, hat das kurzwelligere System mit der größeren Energie das kleinere Trägheitsmoment. Dieselbe Erscheinung haben wir bei [1]):

$$\text{Cd } 4510\ B = 5{,}96 \quad \text{und bei} \quad \text{Zn } 4326\ B = 7{,}15$$
$$4310\ B = 6{,}03 \qquad\qquad 4270\ B = 7{,}47.$$

Auch beim Übergang vom Anfangs- in den Endterm der Emission wächst das Trägheitsmoment, nämlich bei

$$\text{Hg } 4017 \text{ ist } B_0 = 6{,}56 \text{ und } b_0 = 5{,}38,$$

ebenso auch bei

$$\text{Cd } 4510 \text{ ist } B = 5{,}96 \quad \text{und} \quad b = 5{,}33$$
$$4310 \text{ „ } B = 6{,}03 \qquad\quad b = 5{,}33$$

und bei

$$\text{Zn } 4326 \text{ ist } B = 7{,}15 \quad \text{und} \quad b = 6{,}54$$
$$4270 \text{ „ } B = 7{,}47 \qquad\quad b = 6{,}54.$$

Fassen wir die vorangegangenen numerischen Ergebnisse noch einmal kurz zusammen, so bedeuten sie: Bei Abnahme der molekularen Energie und speziell der Elektronenenergie, wo also das Leuchtelektron näher an den Molekülrumpf herankommt, findet eine Auflockerung der Kernbindung statt. Das Leuchtelektron, welches nur wenig an der Bindung der Kerne beteiligt ist, wirkt bei Annäherung an den Rumpf der Bindung entgegen. Dieses Verhalten scheint charakteristisch zu sein für die hier beschriebene Art von Bindung, die sich wesentlich unterscheidet von derjenigen, die z. B. bei Molekülen vom Typ des H_2^+ oder H_2 auftritt. Auch noch in einer anderen Beziehung scheinen die Hydride von Zn und Cd dem des Hg ähnlich zu sein. Bei näherer Betrachtung der obenerwähnten Banden von Cd und Zn fällt auf, daß die Nullfrequenzen von

$$\text{Cd } \nu_1' = 22\,277{,}6 \quad \text{und von} \quad \text{Zn } \nu_1' = 23\,263{,}7$$
$$\nu_2' = 23\,278{,}7 \qquad\qquad \nu_2' = 23\,590{,}0$$

zu nahe liegen, als daß sie zu einem System gehören könnten; diese Feststellung wird verstärkt durch die Tatsache, daß die B-Werte, wenn je zwei zu demselben System gehörten, einen falschen Gang mit der Oszillationsquantenzahl n zeigen würden; B_n hat nämlich die Form $B_0(1 - \alpha n)$, wo $\alpha = -\frac{3}{2} + b$ eine Konstante ist, deren positiver Teil mit der Stärke der anharmonischen Bindung wächst. Würden nun die obengenannten Nullfrequenzen zu einem System gehören, so berechnete sich bei Zn ein ν_0 von der Größenordnung 300, was eine außerordentlich lockere Bindung der Kerne und damit eine stark anharmonische Schwingung und ein sicherlich positives α hervorriefe. B_n würde also mit

[1]) Vgl. A. Kratzer, Ann. d. Phys. 71, 72, 1923.

wachsendem n abnehmen, was hier nicht erfüllt ist. Man muß also annehmen, daß sowohl Cd wie Zn ähnlich wie Hg ein kurzwelliges und ein langwelliges System besitzt.

Bei den bisherigen Rechnungen war es sowohl ausreichend als auch zweckmäßig, den Anfangsterm des kurzwelligen Systems als einfach anzunehmen. Bei genauerem Zusehen ergibt sich jedoch der Sachverhalt, daß nicht ein, sondern zwei Anfangsterme vorhanden sind, die numerisch sich sehr wenig voneinander unterscheiden. Einen Hinweis hierauf geben uns die von Hulthén beobachteten Störungen. Während Hulthén jedoch aus den Messungsergebnissen schließt, daß hier die übliche Termdeutung der Störungen nicht mehr zur Erklärung hinreiche, werden wir im folgenden zeigen, daß diese einfache Deutung auch hier nicht verlassen zu werden braucht.

Da in den Banden des kurzwelligen Systems die bestehenden Kombinationsbeziehungen von Hulthén geprüft sind, steht die relative Numerierung der einzelnen Serien fest und kann nicht mehr verschoben werden. Wir haben es daher als Tatsache anzunehmen, daß es einmal die Linien $P_1(11)$, $Q_1(10)$ $R_1(9)$, das andere Mal die Linien $P_2(12)$, $Q_2(11)$, $R_2(10)$ sind, die in den Banden mit gleichem Anfangsterm λ 3500, λ 3647, λ 3785 eine Störung aufweisen, während die Linien $P_2(11)$, $Q_2(10)$, $R_2(9)$ bzw. $P_1(12)$, $Q_1(11)$, $R_1(10)$ regulär sind. Bereits diese Feststellung scheint sicher darauf hinzudeuten, daß die Serien $P_1 Q_1 R_1$ und $P_2 Q_2 R_2$ in derselben Weise verschiedene Anfangsterme besitzen, wie es beim langwelligen System der Fall ist [vgl. Gl. (1)]. Da jedoch bei den Störungen eine später zu besprechende Schwierigkeit auftritt, die nach der Mitteilung von Hulthén eine Termdeutung der Störungen fraglich erscheinen läßt, wollen wir die Aufspaltung des Anfangsterms noch auf anderem, numerischem Wege nachweisen.

Aus dem Termschema (1) folgt, daß

$$Q_2(m) - P_1(m) = R_2(m-1) - Q_1(m-1) = F_2(m) - F_1(m-1) \quad (2)$$

und

$$Q_1(m) - P_2(m) = R_1(m-1) - Q_2(m-1) = F_1(m) - F_2(m-1) \quad (3)$$

ist; wäre F_1 identisch mit F_2, so müßte die Differenz von (2) und (3) verschwinden oder, da natürlich Beobachtungsfehler vorhanden sind, gleichmäßig um die Nullachse verteilt sein.

In den Tabellen 1 und 2 ist für die Terme $n' = 0$ und $n' = 1$ der Mittelwert von $Q_2(m) - P_1(m)$ und $R_2(m-1) - Q_1(m-1)$ einerseits, der von $Q_1(m) - P_2(m)$ und $R_1(m-1) - Q_2(m-1)$ andererseits

Tabelle 1.

m	$Q_2(m)-P_1(m)$	$Q_1(m)-P_2(m)$	$R_2(m-1)-Q_1(m-1)$	$R_1(m-1)-Q_2(m-1)$	M_1 +	M_2 −
3	33,1	32,4	33,0	33,4	33,05	32,9
4	45,9	46,4	46,5	46,1	46,2	46,25
5	59,3	59,2	59,4	59,6	59,35	59,4
6	72,2	72,3	72,4	71,7	72,3	72,0
7	85,9	86,1	85,9	86,9	85,9	86,5
8	98,7	98,2	98,7	98,8	98,7	98,5
9	111,9	111,8	112,6	111,7	112,25	111,75
10	125,1	124,0	125,4	126,1	125,25	125,05
11	141,0	138,9	137,6	139,2	Störung	Störung
12	150,9	152,9	151,4	146,6		
13	163,9	162,9	163,7	162,6	163,8	162,75
14	176,0	175,8	176,3	176,0	176,15	175,9
15	188,7	188,1	189,1	188,6	188,9	188,35
16	201,3	201,1	201,4	201,4	201,35	201,25
17	214,1	213,7	213,9	213,7	214,0	213,7
18	226,2	225,5	224,9	225,3	225,55	225,4
19	238,3	237,6	238,6	237,7	238,45	237,65
20	249,9	250,3	250,5	249,8	250,2	250,05
21	261,8	261,8	261,8	261,6	261,8	261,7
22	—	273,6	273,8	273,2	273,8	273,4
23	285,9	285,5	285,2	285,0	285,55	285,25
24	297,2	297,7	297,1	296,4	297,15	297,05
25	308,2	307,5	308,0	307,8	308,1	307,65
26	—	—	320,1	319,1	320,1	319,1

Tabelle 2.

m	$Q_2(m)-P_1(m)$	$Q_1(m)-P_2(m)$	$R_2(m-1)-Q_1(m-1)$	$R_1(m-1)-Q_2(m-1)$	M_1 +	M_2 −
1	—	—	—	—	—	—
2	18,4	16,6	—	17,7	18,4	17,15
3	29,3	29,9	31,6	30,6	30,45	30,25
4	44,9	44,9	45,1	45,0	45,0	44,95
5	57,3	57,6	57,1	57,6	57,2	57,6
6	70,1	70,3	70,0	70,6	70,05	70,45
7	83,2	83,3	83,3	83,3	83,25	83,3
8	96,3	95,6	95,7	95,4	96,0	95,5
9	108,3	108,0	108,3	108,4	108,3	108,2
10	120,5	120,6	121,1	120,5	120,8	120,55
11	Störung	133,7	Störung	134,1	Störung	Störung
12	145,5	Störung	145,9	Störung		
13	157,9	157,7	158,2	157,7	158,05	157,7
14	170,7	170,5	170,6	170,5	170,65	170,5
15	182,4	182,8	182,3	182,3	182,35	182,55
16	194,6	193,9	194,8	—	194,7	193,9

ausgerechnet. Die Differenz der Mittelwerte M_1 und M_2 als Funktion von m ist in Fig. 2 graphisch aufgetragen uud zeigt, daß M_1 im allgemeinen größer ist als M_2. Eine genaue Interpolationskurve läßt sich

infolge der großen Schwankungen nicht angeben, doch glauben wir annehmen zu können, die Differenz der Terme ändere sich nur wenig mit m und sei auch für $m = 0$ noch von Null verschieden, so daß wir den Unterschied von F_1 und F_2 zum Teil als eine Aufspaltung der Elektronenfrequenz deuten müssen [1]).

Schwer verständlich scheint zunächst noch die Beobachtung von Hulthén, daß von den nach dem Termschema (1) zu $F_1(10)$ gehörenden Linien $P_1(11)$ und $R_1(9)$ eine Störung in positiver Richtung aufweisen, während $Q_1(10)$ in negativer Richtung gestört ist [2]); dieselbe Erscheinung mit umgekehrtem Vorzeichen zeigen die zu $F_2(11)$ gehörigen Linien, wie man aus der Tabelle 6 bei Hulthén, l.c., ersieht. Betrachtet man jedoch die vollständige Tabelle der von Hulthén gemessenen Linien, so finden sich für $Q_1(10)$ Wellenzahlen, die bei den Banden 3500 und 3647 genau mit den theoretisch erwarteten Störungen zusammenfallen (siehe Tabelle 3).

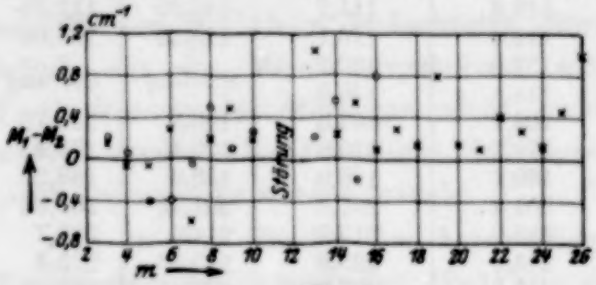


Fig. 2.

Tabelle 3.

Bande	$R_1(9)$	$Q_1(10)$	$P_1(11)$	$R_2(9)$	$Q_2(10)$	$P_2(11)$
3500	28881,1*	28698,5*	28677,4*	28802,8*	28783,1	28581,2*
	— 1,5	— 1,6	— 1,8			
	(79,6)	(96,9)	(75,6)	(02,7)	(82,8)	(81,1)
3647	27711,4	27542,7	27525,1	27637,3*	27621,6*	27435,7
	— 1,5	— 1,5	— 1,4			
	(09,9)	(41,2)	(23,7)	(37,3)	(21,7)	(35,6)
3785	26793,4	?	26633,1	26727,1	26715,7	26553,6
	— 1,7		— 1,7			
	(91,7)	(26644,0)	31,4	(27,1)	(15,5)	(53,7)

[1]) Diese der direkten Beobachtung kaum wahrnehmbare Aufspaltung des F-Terms zeigt sich in ähnlicher Weise auch bei ZnH und CdH. Bei Zn ist die Aufspaltung bei beiden gemessenen Teilbanden nachweisbar, bei Cd nur bei einer der beiden Teilbanden.

[2]) Ein Versuch, die Zuordnung der Terme zu den Linien so umzuändern, daß die drei positiv und die drei negativ gerichteten Störungen zu je einem Term gehören, fällt von vornherein deswegen weg, weil gerade die Termanordnung (1) zur Erklärung der Kombinationsbeziehungen nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig ist.

Tabelle 4.

Bande	$R_1(10)$	$Q_1(11)$	$P_1(12)$	$R_2(10)$	$Q_2(11)$	$P_2(12)$
3500	28922,3*	28720,1*	28697,2*	28833,8	28812,4	28592,1
				+ 2,0	+ 2,1	+ 2,4
	(22,1)	(20,2)	(97,1)	(38,8)	(14,5)	(94,5)
3647	27759,9	27574,4	27555,6	27678,0	?	27457,9
				+ 2,1		+ 2,0
	(59,7)	(74,5)	(55,5)	(80,1)	62,6	(59,9)
3785	26854,2*	26692,2	26679,0	26780,4	26768,5	26592,5
				+ 2,5	+ 1,8	+ 1,8
	(54,4)	(92,5)	(78,9)	(82,9)	(70,3)	(94,3)

* Überlagert.

Für die Teilbande 3785 ist allerdings keine der erwarteten Störung entsprechende Linie in der Tabelle angegeben, doch ist dies kein Nachteil gegenüber der Anordnung von Hulthén, da auch die von Hulthén als Störung angegebene Linie mit einem Fragezeichen versehen ist. Auch für $Q_2(11)$ in den Banden 3500 und 3785 sind genau die erwarteten Linien verzeichnet; für 3647 ist keine solche Linie zu finden (siehe Tabelle 4). Im übrigen können die von Hulthén als Störungen bezeichneten Linien trotzdem noch als solche bestehen bleiben, indem die vollständige Störung hier in einer Aufspaltung der Linien besteht. Es ist nämlich wohl möglich, daß für die gestörten Terme ein Auswahlprinzip gilt, das in den Q-Linien „Satelliten" auftreten läßt, während es diese in den P- und R-Linien unterdrückt.

Der Verfasser ist Herrn Professor A. Kratzer für vielfache Ratschläge sehr dankbar.

Über die Helligkeit einer leuchtenden Schicht.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

(Eingegangen am 31. August 1925.)

In folgender Arbeit wird ein Zusammenhang zwischen der Helligkeit einer leuchtenden Schicht und ihrer Dicke gegeben. Die abgeleitete Formel wird durch Beobachtungen der Helligkeit des blauen Himmels in verschiedener Höhe über dem Horizont geprüft. Dabei ist eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gefunden.

Wenn wir eine gleichmäßig leuchtende Schicht haben, deren Elemente undurchsichtig sind und die mittlere Oberflächenhelligkeit H_0 aufweisen, so würde eine solche Schicht bei unendlicher Dicke selbst die Oberflächenhelligkeit H_0 haben. Denkt man aber eine solche Schicht von unendlicher Dicke L gegen einen schwarzen (nicht leuchtenden) Grund gelagert, so kann es leicht eintreten, daß der schwarze Grund durch die Lücken zwischen den leuchtenden Elementen durchscheint und dadurch Verkleinerung der Oberflächenhelligkeit der Schicht verursacht. Wie schon in einer früheren Arbeit [1]) gezeigt worden ist, kann man die Größe (den Querschnitt) der erwähnten Lücken proportional

$$e^{-kL}$$

annehmen, wo k eine Konstante ist. Dementsprechend wird die Zahl der leuchtenden Elemente einer endlichen Schicht von konstanter Flächengröße, die das Licht in normaler Richtung ausstrahlen, proportional

$$1 - e^{-kL}$$

sein. Wenn $L = \infty$ ist, so wird dieser Ausdruck gleich Eins.

Daraus folgt, daß, wenn die Helligkeit einer unendlichen dicken Schicht H_0 ist, die Helligkeit H einer Schicht von der endlichen Dicke L durch folgende Gleichung bestimmt wird [2]):

$$H = H_0(1 - e^{-kL}). \tag{1}$$

Diese Formel kann durch Vergleich mit der Helligkeit des blauen Himmels in verschiedenen Höhen über dem Horizont geprüft werden.

---

[1]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **31**, 514, 1925.

[2]) Ganz analog könnte gezeigt werden, daß

$$H = H_0(1 - e^{-k_1 C}),$$

wo C die Konzentration der leuchtenden Elemente und k_1 eine Konstante bedeuten.

Aus einer einfachen geometrischen Konstruktion folgt, daß, wenn man für den Winkel φ zwischen der Horizontalen und der Beobachtungsrichtung gleich 90^0 die Dicke der lichtzerstreuenden Schichten der Atmosphäre durch L_0 bezeichnet, man für einen beliebigen Wert von φ

$$L = \frac{L_0}{\sin \varphi} \tag{2}$$

erhält. Dieser Ausdruck gilt nur dann, wenn man die Krümmung der Atmosphärenschicht vernachlässigt, was in unserem Falle nur etwa bis $\varphi = 10^0$ erlaubt ist.

Die Atmosphäre besteht, selbstverständlich, aus Schichten mit verschiedenen optischen Eigenschaften, die übereinander gelagert sind. Bei der Änderung von φ wird die Dicke einer jeden solchen Schicht der Formel (2) gemäß sich ändern. Also wird auch die Zahl der lichtzerstreuenden Elemente, die die gegebene Beobachtungsrichtung trifft, umgekehrt proportional $\sin \varphi$ sein.

Für die Formel (1) ist eigentlich nicht die Dicke L selbst von Bedeutung, sondern die Zahl der Elemente, die sich in der gegebenen Richtung befinden. Diese Zahl aber ist in unserem Falle umgekehrt proportional $\sin \varphi$. Dementsprechend erhalten wir:

$$H = H_0\left(1 - e^{-\frac{p}{\sin \varphi}}\right), \tag{3}$$

wo

$$p = k L_0$$

ist. Um diese Formel (3) zu prüfen, wurden Messungen der Helligkeit des klaren Himmels vorgenommen. Die Messungen wurden mit Hilfe eines Pyrometers ausgeführt, wie es an anderer Stelle [1]) näher erläutert ist. Dabei wurde der Winkel Θ (zwischen der Beobachtungsrichtung

Tabelle 1.

Messungen vom 14. August 1925.

α zwischen 41 und 42^0; $\Theta = 70^0$; Rot [2]); $H_0 = 0{,}44$; $p = 0{,}32$.

$\varphi =$	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	75^0
H beob. . .	0,37	0,27	0,21	0,18	0,15	0,15	0,14	0,14
H ber. . . .	0,37	0,27	0,21	0,18	0,15	0,14	0,13	0,12
Differenz . .	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	+ 0,01	+ 0,01	+ 0,02

[1]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **34**, 50, 1925.

[2]) Bei den Messungen wurden ein Rotfilter und ein Blaufilter gebraucht. Näheres über diese Filter siehe G. I. Pokrowski, ebenda **34**, 50, 1925. Das Rotfilter hat das Absorptionsminimum bei $\lambda = 666\,m\mu$, das Blaufilter bei $\lambda = 455\,m\mu$.

Tabelle 2.

Messungen vom 14. August 1925.

α zwischen 37 und 38°; $\Theta = 70°$; Blau; $H_0 = 0{,}54$; $p = 0{,}32$.

$\varphi =$	12,5°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	75°
H beob. . .	0,39	0,30	0,26	0,22	0,19	0,17	0,17	0,16
H ber. . . .	0,42	0,33	0,26	0,22	0,19	0,17	0,16	0,15
Differenz . .	− 0,03	− 0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	+ 0,01	+ 0,01

Tabelle 3.

Messungen vom 13. August 1925.

α zwischen 38 und 39°; $\Theta = 62°$; Rot; $H_0 = 0{,}65$; $p = 0{,}32$.

$\varphi =$	10°	20°	30°	40°	50°	55°
H beob.	0,56	0,37	0,29	0,26	0,24	0,22
H ber.	0,55	0,40	0,31	0,26	0,23	0,22
Differenz . . .	+ 0,01	− 0,03	− 0,03	0,00	+ 0,01	0,00

Tabelle 4.

Messungen vom 13. August 1925.

α zwischen 40 und 41°; $\Theta = 60°$; Blau; $H_0 = 1{,}02$; $p = 0{,}32$.

$\varphi =$	10°	20°	30°	40°	50°	60°
H beob.	0,86	0,60	0,47	0,42	0,38	0,33
H ber.	0,86	0,62	0,48	0,41	0,36	0,32
Differenz . . .	0,00	− 0,02	− 0,01	+ 0,01	+ 0,02	+ 0,01

und der Richtung der Sonnenstrahlen) bei jeder Beobachtung konstant gehalten, weil H eine Funktion von Θ ist[1]). Die folgenden Tabellen geben die beobachteten und berechneten Werte von H für verschiedene Fälle.

H ist in Lambert ausgedrückt. α bedeutet die Höhe der Sonne über dem Horizont.

Alle Messungen waren bei fast wolkenlosem Himmel ausgeführt. Die beobachteten Zahlen sind bis etwa 7 Proz. genau, in welche Grenzen auch die Differenzen zwischen H beob. und H ber. fallen; deshalb kann man die Formel (3) als experimentell bestätigt annehmen.

Moskau, Plechanoff-Institut für Volkswirtschaft, August 1925.

[1]) Näheres darüber: G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **34**, 51—52, 1925.

Die Anwendung der Lichtquanten in der Theorie der chemischen Reaktionsfähigkeit.

Von **S. C. Roy** in London.

(Eingegangen am 4. August 1925.)

Die Strahlungstheorie chemischer Reaktionen wird vom Standpunkte der Lichtquantenhypothese besprochen. Die Geschwindigkeit des Prozesses $AB \rightarrow A + B$ wird durch die Häufigkeit der Zusammenstöße von Quantmolekeln bestimmt, während die Geschwindigkeit des umgekehrten Prozesses $A + B \rightarrow AB$ durch die Häufigkeit des Zusammenstoßes von A und B bedingt wird. Der Querschnitt der Wirkungssphäre der Quantmolekeln ist dem Quadrat des Moments der Lichtquanten umgekehrt proportional, während die Stoßflächen beim Zusammentreffen zur Wiedervereinigung von A und B dem Quadrat des relativen Stoßmoments umgekehrt proportional sind. Aus dieser Hypothese werden Ausdrücke für die Geschwindigkeitskonstanten dieser entgegengesetzten Prozesse ausgearbeitet. Die Berechnungen werden auf Reaktionen mit vorhergehender „Aktivierung" der Molekeln ausgedehnt. Thermische Ionisierungen der Gase und glühelektrische Emission der Elektronen von heißen Körpern werden als Sonderfälle der Wärmereaktion behandelt.

Die Prinzipien der Thermodynamik können nur vom Gleichgewichtszustand einer chemischen Reaktion handeln, können aber keinen Aufschluß über die Geschwindigkeit geben, mit der sich die thermodynamisch mögliche Reaktion wirklich vollzieht. Der Gleichgewichtszustand einer Reaktion ist von dem inneren mechanischen Vorgang, der zu einem solchen Zustand führt, vollständig unabhängig. Eine eingehende Untersuchung chemischer Reaktionen erfordert eine genaue Kenntnis der bei diesen Prozessen beteiligten mechanischen Vorgänge.

Trautz[1]), Perrin[2]) und Lewis[3]) haben zuerst die Wichtigkeit der Strahlung bei der chemischen Reaktion voll erkannt. Die Strahlungshypothese chemischer Reaktionen ist in letzter Zeit von Langmuir[4]) und anderen kritisch behandelt worden. Lewis und McKeown[5]) sind dieser Kritik erschöpfend begegnet, und sie ist nach Ansicht des Verfassers damit hinlänglich erledigt. Der stärkste Faktor zugunsten der Strahlungstheorie chemischer Reaktionen ist immerhin durch den Mangel irgend einer anderen brauchbaren Hypothese gegeben. Um auf einem

[1]) Eine Übersicht seiner Arbeit gibt Trautz selbst in der ZS. f. anorg. Chem. **106**, 81—127, 1919, und ebenda **102**, 81, 1918. Siehe auch die Diskussion von K. F. Herzfeld, Ann. d. Phys. **59**, 635, 1919.

[2]) Ann. d. Phys. **11**, 5, 1919.

[3]) Trans. Chem. Soc. **113**, 471, 1918; Phil. Mag. **39**, 26, 1920.

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2506, 1921.

[5]) Lewis und McKeown, ebenda **43**, 1288, 1921.

Gebiet physikalischer oder chemischer Wissenschaft Fortschritte zu machen, ist es wesentlich, daß wir nur mit solchen Ideen arbeiten, die mit Recht oder Unrecht hinreichend allgemein verwendbar sind, um ein zusammenhängendes Bild verschiedener physikalischer und chemischer Prozesse zu gewähren, und die in ihrer Eigenart kräftig genug sind, um zu weiteren wissenschaftlichen Fortschritten anzuspornen. Welcher Art die Kritik auch sei, die sich gegen die Versuche der Anwendung der Strahlungshypothese chemischer Reaktionen richtet, so darf sie sich doch nur mit der Art der Anwendung befassen und nicht mit der Auffassung selbst.

Es ist kaum nötig, zu betonen, daß das allgemeine Problem der chemischen Reaktionsfähigkeit eng mit dem Problem der Strahlung der Materie durch Emission und Absorption verbunden ist. Eine Untersuchung der Kinetik der chemischen Reaktion erfordert daher eine Untersuchung des Wesens und der Eigenschaften der Strahlung. Die Lichtquantenhypothese Einsteins hat die Ergiebigkeit derartiger Untersuchungen in vieler Beziehung dargetan. Die Entdeckung des Comptoneffekts ist ein weiterer Triumph dieser Auffassung. Die Arbeiten von Ornstein und Burger[1]) haben zur Kenntnis von den Dimensionen der Quanten erheblich beigetragen. Bose[2]) und Einstein[3]) haben kürzlich einen Vergleich zwischen dem Verhalten des „Lichtgases" und dem eines einatomigen Gases angestellt. Das „Lichtatom" unterscheidet sich von der einatomigen Molekel nur dadurch, daß es (abgesehen von seiner Eigenart der Quantenpolarisation) eine zu vernachlässigende statische Masse besitzt.

Es ist schon längst anerkannt, daß eine Kenntnis des Gleichgewichtszustands chemischer Reaktionen allein nicht ausreicht. Es ist durchaus wesentlich, daß wir die spezifische Geschwindigkeit kennen, mit welcher die Reaktion den Gleichgewichtszustand annimmt. Die gegenwärtige Abhandlung bezweckt, den Beweis zu führen, daß dieses Problem vom Standpunkt der Lichtquantenhypothese leicht zugänglich ist.

§ 1. Der Mechanismus der chemischen Reaktionsfähigkeit. Wir wollen unsere Aufmerksamkeit nur der typischen umkehrbaren Reaktion $AB \rightleftarrows A + B$ zuwenden, wo AB eine einfache aus zwei Atomen A und B bestehende Gasmolekel ist. Die Reaktion $AB \rightarrow A + B$ werde als monomolekular und die umgekehrte $A + B \rightarrow AB$ als eine

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 345, 1924; **21**, 358, 1924.
[2]) Ebenda **27**, 384, 1924.
[3]) Berliner Akad.-Ber. 1925, S. 3 und 18.

bimolekulare angesehen. Wir setzen ferner voraus, daß die Spaltung der Molekel AB durch eine Art unelastischen Stoß zwischen Lichtquanten und Gasmolekeln herbeigeführt wird. Wenn also ein Quant von einer Frequenz ν, die größer ist, als ein gewisser Grenzwert $\nu_0 = \frac{\Phi}{h}$, eine Molekel antrifft, so wird es von dieser absorbiert, und die Molekel zerfällt in ihre Bestandteile, die mit einer relativen Geschwindigkeit v fortschießen, welche durch die Gleichung

$$\tfrac{1}{2}\mu v^2 = h\nu + \Phi \tag{1}$$

gegeben ist. Dabei stellt Φ die Dissoziationsenergie der Molekel dar und

$$\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B} \tag{2}$$

kann als die „reduzierte Masse" angesehen werden.

Der zweite Prozeß einer Molekelbildung wird herbeigeführt, wenn die Komponenten A und B mit einer relativen Geschwindigkeit v miteinander zusammenstoßen, wobei stets die Aussendung eines Quantums $h\nu$ erfolgt. Im stationären Zustand der Temperaturstrahlung werden die zwei umgekehrten Prozesse $AB \rightleftarrows A + B$ durch den Einheitsmechanismus

$$h\nu \rightleftarrows \tfrac{1}{2}\mu v^2 + \Phi \tag{3}$$

beherrscht. Das Prinzip, daß jeder isolierbare Prozeß in einem Zustand thermischen Gleichgewichts durch den genau umgekehrt wirkenden Prozeß ergänzt wird, wird als ein allgemeiner Grundsatz angesehen, der die verschiedenen physikalischen und chemischen Änderungen beherrscht.

Die Geschwindigkeit des Prozesses $AB \rightarrow A + B$ wird durch die Häufigkeit des unelastischen Zusammenstoßes von „Lichtatom" und Gasmolekeln bedingt. Der Strom der Lichtquanten mit der Frequenz ν bis $\nu + d\nu$ durch die Flächeneinheit in der Zeit dt und in der Richtung θ in einem Kegel $d\Omega$ wird durch die Beziehung[1])

$$\frac{K_\nu \cdot d\nu}{h\nu} \cdot \cos\theta \cdot d\Omega \cdot dt \tag{4}$$

gegeben, wo K_ν nach Planck als die spezifische Intensität der Strahlung angesehen wird. Bei hoher Frequenz können wir Wiens Strahlungsgesetz anwenden und bekommen dann:

$$K_\nu = \frac{h\nu^3}{c^2} \cdot e^{-h\nu/kT}. \tag{5}$$

[1]) Der ganze Quantenstrom hat in Wirklichkeit die doppelte Stärke; aber auf jeder Stufe kann nur die Hälfte von den Molekeln absorbiert werden, die andere Hälfte wird zurückgestoßen.

Wenn α_ν die Angriffsfläche eines unelastischen Zusammenstoßes zwischen einer Gasmolekel AB und einem Lichtquant $h\nu$ ist, so ist die Anzahl solcher Zusammenstöße für die Volumeneinheit in der Zeit dt für Lichtquanten mit Frequenzen zwischen ν und $\nu + d\nu$ gegeben durch:

$$\alpha_\nu \cdot \frac{4\pi K_\nu d\nu}{h\nu} \cdot N_{AB} \cdot dt, \tag{6}$$

wo N_{AB} die Zahl der Gasmolekeln in der Volumeneinheit bedeutet.

Die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation von AB ist mit Integration des Ausdrucks (5) die folgende:

$$K_1 = -\frac{1}{N_{AB}} \cdot \frac{d}{dt} N_{AB} = 4\pi \int_{\nu_0}^{\infty} \frac{\alpha_\nu \cdot K_\nu \cdot d\nu}{h\nu}. \tag{7}$$

Die Geschwindigkeit des umgekehrten Prozesses wird durch die Häufigkeit der Zusammenstöße von A und B bestimmt. Wenn β_v die Angriffsfläche eines Zusammenstoßes bei der Wiedervereinigung von A und B darstellt, dann wird die Anzahl solcher Stöße in der Volumeneinheit in der Zeit dt mit der relativen Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ durch die Beziehung [1])

$$dt \cdot N_A \cdot N_B \cdot \beta_v \cdot \left(\frac{2\mu^3}{\pi k^3 T^3}\right)^{1/2} \cdot e^{-\mu v^2/2kT} v^3 dv \tag{8}$$

gegeben, wo N_A und N_B die Anzahl der Atome A und B in der Volumeneinheit darstellen. Die Geschwindigkeitskonstante des umgekehrten Prozesses wird dargestellt durch den Ausdruck:

$$K_2 = \frac{1}{N_A \cdot N_B} \cdot \frac{d}{dt} N_{AB} = \left(\frac{2\mu^3}{\pi k^3 T^3}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} \beta_v \cdot e^{-\mu v^2/2kT} v^3 \cdot dv. \tag{9}$$

Um die Ausdrücke (7) und (9) weiter zu entwickeln, sind einige Annahmen über die wirksamen Stoßflächen α_ν und β_v einzuführen. Die Forschungen von Ornstein und Burger [2]) haben zu dem Schlusse geführt, daß der Radius der „Wirkungssphäre" eines „Lichtatoms" proportional seiner Wellenlänge ist. Mit dieser Angabe gelangen wir versuchsweise zu der Hypothese, daß die wirksame Stoßfläche α_ν dem Quadrat des Moments des Lichtquants umgekehrt proportional ist, so daß wir den Ausdruck bekommen:

$$\alpha_\nu \backsimeq \left(\frac{c}{h\nu}\right)^2. \tag{10}$$

---

[1]) Jeans, The Dynamical theory of Gases. 2nd Ed., 1916, Gl. 137, S. 267.
[2]) l. c. Siehe auch Marx, ZS. f. Phys. **27**, 248, 1924.

Eddington und Milne[1]) haben gezeigt, daß die Wahrscheinlichkeit des Festhaltens eines Elektrons durch ein Ion dem Quadrat der Geschwindigkeit des Zusammentreffens umgekehrt proportional ist. Wir verallgemeinern diesen Schluß und schreiben:

$$\beta_v \approx \left(\frac{1}{\mu v}\right)^2. \tag{11}$$

Die Zusammenstoßflächen α_v und β_v bilden in Wirklichkeit die Wahrscheinlichkeit des Eintretens der zwei entgegengesetzten Prozesse. Infolge unserer Unkenntnis des genauen Vorgangs bei der Absorption und Emission bei der Strahlung der Stoffe sind wir zurzeit nicht in der Lage, die Bedeutung dieses Gesetzes des umgekehrten Quadrats zu erklären; aber der Verfasser ist der Ansicht, daß dieses Gesetz der Wahrscheinlichkeit des Eintretens der zwei umgekehrten Prozesse eine grundlegende physikalische Bedeutung hat. In Anbetracht der versuchsweisen Einführung der Annahmen (10) und (11) können wir unser Problem weiter dadurch vereinfachen, daß wir die Gleichheit[2]) der Proportionalitätskonstanten in beiden annehmen, so daß:

$$\frac{\alpha_v}{\beta_v} = \frac{c^2 \mu^2 v^2}{h^2 \nu^2} \tag{12}$$

wird.

Man[3]) kann aber die Beziehung (11) durch die Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den reagierenden Molekeln und Atomen einerseits und der Temperaturstrahlung andererseits erklären. Durch Zusammenfassung von (5), (7) und (12) erhalten wir:

$$K_1 = \frac{4\pi\mu^2}{h^2} \cdot \int_0^\infty \beta_v \cdot v^2 \cdot e^{-h\nu/kT} d\nu. \tag{13}$$

---

[1]) Phil. Mag. **47**, 209, 1924.

[2]) Wenn die Proportionalitätskonstanten nicht gleich sind, können wir schreiben: $\frac{\alpha_v}{\beta_v} = \frac{c^2 \mu^2 v^2}{a \cdot h^2 \nu^2}$, wo a das umgekehrte Verhältnis dieser Konstanten ist und so ausgelegt werden kann, daß es das Verhältnis der a priori-Wahrscheinlichkeit des Eintretens der beiden entgegengesetzten Prozesse $(A + B \rightarrow AB)$ bzw. $(AB \rightarrow A + B)$ darstellt.

[3]) Dieser Punkt ist eingehender in einer anderen Abhandlung erörtert, die in Kürze erscheinen wird (Phil. Mag.). Ein ähnlicher Ausdruck ist bereits vom Verfasser in einer anderen Schrift im Verlauf einer Erörterung über die Strahlungstheorie der glühelektrischen Wirkung ausgearbeitet worden. Siehe Bericht über den „Eleventh Indian Science Congress Bengalore", wiedergegeben im „Journ. Asiatic. Soc. of Bengal Calcutta" **24**, Jan. 1924. Siehe auch:

Gemäß der Annahme (11) ist das Produkt $\beta_v . v^2$ eine Konstante, und wenn wir $q = \beta_v . v^2$ setzen, erhalten wir:

$$K_1 = \frac{4\pi\mu^2}{h^3} \cdot q \cdot \int_0^\infty e^{-h\nu/kT} d\nu = \frac{4\pi\mu^2}{h^3} \cdot q \cdot kT e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}. \quad (14)$$

Ferner aus (9):

$$K_2 = \left(\frac{2\mu^3}{\pi k^3 T^3}\right)^{1/2} \cdot q \cdot \int_0^\infty e^{-\mu v^2/2kT} v \, . \, dv = \left(\frac{2\mu}{\pi kT}\right)^{1/2} q. \quad (15)$$

Aus (13) und (14) erhalten wir für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{N_A \, . \, N_B}{N_{AB}} = \frac{(2\pi\mu kT)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{-h\nu_0/kT}. \quad (16)$$

Um den Ausdrücken (14) und (15) eine bessere Form zu geben, wollen wir annehmen, daß q gleich dem Produkt der Durchschnittswerte von β_v und v^2 sei, dann ist:

$$q = \beta_v . v^2 = \bar{\beta}_v . \bar{v^2}. \quad (17)$$

Der Durchschnittswert von v^2 während eines Zusammenstoßes zwischen A und B ist folgender:

$$\bar{v^2} = \frac{\int_0^\infty v^2 \, . \, e^{-\mu v^2/2kT} v \, . \, dv}{\int_0^\infty e^{-\mu v^2/2kT} v \, dv} = \frac{2kT}{\mu}. \quad (18)$$

Da q eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist und $\bar{v^2}$ sich proportional T ändert, so muß sich folglich $\bar{\beta}_v$ umgekehrt proportional mit T ändern. Es sei: $\bar{\beta}_v = \frac{\bar{\beta}_0}{T}$, wo $\bar{\beta}_0$ eine von der Temperatur unabhängige Konstante ist. Wir bekommen also:

$$q = \bar{\beta}_v . \bar{v^2} = \frac{\bar{\beta}_0}{T} . \frac{2kT}{\mu} = \frac{2k\bar{\beta}_0}{\mu}. \quad (19)$$

Wenn wir den Wert von q in (14) und (15) einführen, so erhalten wir schließlich:

$$K_1 = \frac{8\pi\mu k^2}{h^3} \cdot \bar{\beta}_0 \, . \, T \, . \, e^{-h\nu_0/kT} \quad (20)$$

und

$$K_2 = \left(\frac{8k}{\pi\mu T}\right)^{1/2} \cdot \bar{\beta}_0. \quad (21)$$

Kramers, Phil. Mag. **44**, 836, 1923. Es möge darauf hingewiesen werden, daß bei Annahme der Dissoziationsgeschwindigkeit als proportional der Gesamtdichte der Quanten $\frac{8\pi K_\nu d\nu}{h\nu}$ das entsprechende Verhältnis $\frac{2\alpha_\nu}{\beta_\nu} = \frac{c^2\mu^2\nu^2}{ah^2\nu^2}$ wäre.

In (20) und (21) ist $\bar{\beta}_0$ eine von der Temperatur unabhängige Konstante. Man kann sie theoretisch als Durchschnittswirkungsfläche bei einem Wiedervereinigungszusammentreffen von A und B bei 1^0 abs. ansehen; physikalisch ausgedrückt, stellt sie die Summe der Querschnitte der Atome A und B dar; denn bei 1^0 abs. sind die Molekeln AB dicht zusammengepackt, und jede Komponente einer Molekel stellt vermutlich ihren ganzen Querschnitt anderen zur Verbindung entgegen. Wir können daher $\bar{\beta}_0$ mit dem Querschnitt der reagierenden Molekel als gleichbedeutend ansehen.

§ 2. Aktivierung veranlaßt durch Reaktion. In dem Vorhergehenden ist ohne weiteres angenommen, daß sich die Molekeln und Atome in einem normal reaktionsfähigen Zustande befinden Die Berechnung kann aber so ausgedehnt werden, daß sie die einleitende vorhergehende Aktivierung der Atome und Molekeln mit umfaßt.

Das Wort „Aktivierung" wird oft in einem sehr weiten Sinne angewandt. Der Ausdruck soll hier den Prozeß bezeichnen, durch den eine normale Molekel derartig in einen Zustand der Reaktion versetzt wird, daß sie imstande ist, eine Zersetzung durch Aufnahme eines Quants $h\nu > h\nu_0$ vorzunehmen. Die allgemeinere Form der Reaktionen kann symbolisch folgendermaßen dargestellt werden:

$$[AB]_n \rightleftarrows ([AB]_a \rightleftarrows [A]_a + [B]_a) \rightleftarrows [A]_n + [B]_n. \tag{22}$$

Die Symbole $[\,]_n$ und $[\,]_a$ geben den normalen und den aktivierten Zustand der Molekeln und Atome an.

Die Geschwindigkeit der Zersetzung der normalen Molekeln ist durch die Geschwindigkeit der Dissoziation der aktivierten Molekeln bestimmt, daher das Verhältnis (20):

$$-\frac{d}{dt}[N_{AB}]_n = [N_{AB}]_a \cdot \frac{8\pi\mu k^2}{h^3} \cdot \bar{\beta}_0 \cdot e^{-h\nu_0/kT}. \tag{23}$$

Aber nach dem Boltzmannschen Prinzip ist

$$\frac{[N_{AB}]_a}{[N_{AB}]_n} = \frac{p_a^{AB}}{p_n^{AB}} \cdot e^{-(\varepsilon_a - \varepsilon_n)/kT}, \tag{24}$$

wo p_a^{AB} und p_n^{AB} statistische Gewichte sind; ε_a und ε_n sind die verschiedenen Energien gemäß den entsprechenden Zuständen der Molekel AB. Es sei: $\varepsilon_a - \varepsilon_n = h\nu_a^{AB}$, wo ν_a^{AB} die „aktivierende Frequenz" von AB ist. Die Aktivierung kann durch eine Anzahl von Quantenzuständen herbeigeführt werden. Aber die Anzahl der Molekeln im endgültigen Reaktionszustand ist von der Zahl der durchlaufenen Aktivierungsstadien

unabhängig, sie wird allein durch die Vorgänge nach Gleichung (24) bestimmt. Es ist daher für die Ableitung eines Gesetzes der monomolekularen Reaktionen nicht notwendig, den genauen Mechanismus und die Stadien der Aktivierung der Molekeln zu kennen. Es genügt, wenn wir nur den Energieunterschied $(\varepsilon_a - \varepsilon_n)$ kennen. Es ist jedoch höchst wahrscheinlich, daß ν_a^{AB} die Summe der Anzahl der Frequenzen ist und irgend einer Absorptionsart der Molekeln entspricht.

Durch Zusammenfassung der Gleichungen (23) und (24) haben wir:

$$K_1 = -\frac{1}{[N_{AB}]_n}\frac{d}{dt}[N_{AB}]_n = \frac{p_a^{AB}}{p_n^{AB}} \cdot \frac{8\pi\mu k^2}{h^3} \cdot \bar{\beta}_0 \cdot T \cdot e^{-\frac{h\left(\nu_a^{AB}+\nu_0\right)}{kT}}. \quad (25)$$

Vermittelst einer ähnlichen Schlußfolgerung erhellt leicht, daß die Geschwindigkeitskonstante des umgekehrten Prozesses sich in diesem Falle verhält wie:

$$K_2 = \frac{p_a^A \cdot p_a^B}{p_n^A \cdot p_n^B} \cdot \left(\frac{8k}{\pi\mu}\right)^{1/2} \cdot \bar{\beta}_0 \cdot T^{-1/2} \cdot e^{-h\left(\nu_a^A+\nu_a^B\right)/kT}, \quad (26)$$

wo ν_a^A und ν_a^B die aktivierenden Frequenzen der respektiven Atome A und B sind.

Die Anwendbarkeit des Gesetzes der monomolekularen Reaktionen wie nach (25) ist eingehend in der schon erwähnten Schrift besprochen. Die vorhandenen experimentellen Ergebnisse der monomolekularen Reaktionen beweisen, daß $\bar{\beta}_0$ sich wie der Querschnitt der gespaltenen Molekeln verhält.

§ 3. Ionisierung der Gase durch Wärme. Die einfachste aller chemischen Reaktionen ist die Dissoziation der Atome in Elektronen und Ionen:

$$A^+ e \rightleftarrows A^+ + e.$$

In diesem Falle ist die Masse des Ions groß im Vergleich zu der Masse m der Elektronen, wir haben μ gleich m, und finden daher mit Anwendung von (19), daß die thermische Ionisierung der Gase sich verhält wie folgt:

$$K_1 = \frac{8\pi m k^2}{h^3} \cdot \bar{\beta}_0 \cdot T \cdot e^{-h\nu_0/kT}. \quad (27)$$

Also erhalten wir die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{-h\nu_0/kT}. \quad (28)$$

Dies ist die wohlbekannte Gleichung, welche Saha[1]) so erfolgreich bei astrophysikalischen und anderen thermischen Ionisierungen der Gase angewandt hat.

§ 4. Glühelektrische Emission der Elektronen. Dies ist die einfachste einer eigenartigen Klasse von Reaktionen, die mit den Namen „Verdampfung" und „Kondensation" bezeichnet wird.

Der Zustand des Wärmegleichgewichts ist in diesem Falle durch die Gleichheit der Kondensations- und Verdampfungsgeschwindigkeit der Lichtquanten und Elektronen charakterisiert.

Der Strom der Lichtquanten innerhalb der Frequenz ν bis $\nu + d\nu$ durch einen Flächenteil $d\sigma$ in der Zeit dt und in der Richtung θ in einem Kegel $d\Omega$ ist:

$$dt \cdot d\sigma \cdot \cos\theta \cdot d\Omega \cdot \frac{K_\nu d\nu}{h\nu}. \tag{1'}$$

In ähnlicher Weise nehmen wir an, daß ein Elektronenstrom sich mit Geschwindigkeiten von v bis $v + dv$ durch einen Flächenteil $d\sigma$ in dem Kegel $d\Omega$ in der Richtung θ in der Zeit dt bewegt, dann erhalten wir

$$dt . d\sigma . \cos\theta . d\Omega . F_v . dv, \tag{2'}$$

wo F_v als die spezifische Intensität des Elektronenstromes von der Geschwindigkeit v angesehen werden kann.

Die Anzahl der Lichtquanten, welche in der Zeit dt auf der Fläche $d\sigma$ eines heißen Körpers „kondensiert" werden, ist:

$$dt . d\sigma . N . \alpha_\nu \cdot \frac{4\pi K_\nu d\nu}{h\nu}, \tag{3'}$$

wo N die Anzahl der Atome an der Flächeneinheit der Metalle ist.

Dementsprechend ist die Anzahl der in der Zeit dt an der Fläche $d\sigma$ des heißen Körpers kondensierten Elektronen:

$$dt . d\sigma . N\beta_\nu . 4\pi F_v . dv. \tag{4'}$$

Im Zustand des Wärmegleichgewichts müssen die Ausdrücke (3') und (4') gleich sein, folglich erhalten wir

$$F_v . dv = \frac{\alpha_\nu}{\beta_\nu} \cdot \frac{K_\nu . d\nu}{h\nu} \tag{5'}$$

oder, indem wir

$$\frac{\alpha_\nu}{\beta_v} = \frac{c^2 m^2 v^2}{h^2 \nu^2} = \frac{2 m c^2}{h^2 \nu^2} (h\nu - h\nu_0)$$

setzen, haben wir:

$$F_v . dv = \frac{2 m c^2}{h^2 \nu^3} \cdot K_\nu (\nu - \nu_0) d\nu. \tag{6'}$$

[1]) Saha, Phil. Mag. **40**, 472, 1920; **41**, 267, 1921.

Durch Einführung dieses Wertes für $F_\nu . d\nu$ in die Gleichung (2') erhalten wir durch Integration für die Emissionszahl der Elektronen in der Sekunde pro Flächeneinheit:

$$n = \frac{2\,m\,c^2}{h^2} \int_0^1 dt \int_0^1 d\sigma \int_0^{\pi/2} \cos\theta . \sin\theta . d\theta \int_0^{2\pi} d\Phi \int_{\nu_0}^{\infty} \frac{(\nu - \nu_0)\, K_\nu\, d\nu}{\nu^3}$$

$$= \frac{2\,\pi\,m\,k^2}{h^3} . T^2 . e^{-h\nu_0/kT}, \qquad (7')$$

wo ν_0 die Frequenz der photoelektrischen Grenzschwelle ist.

Die Anwendbarkeit dieses Gesetzes der glühelektrischen Emission ist vom Verfasser [1]) in einer anderen Abhandlung ausführlich dargelegt worden.

§ 5. Schlußbemerkungen. Bis jetzt ist von allen Anhängern der Strahlungstheorie der chemischen Reaktionsfähigkeit angenommen, daß eine einzige Frequenz, oder vielmehr ein enger Bereich der Frequenz imstande sei, eine chemische Änderung herbeizuführen. Versuche haben aber bewiesen, daß photochemische Reaktionen durch die Lichtwirkung in sehr verschiedenen Bereichen der Frequenz erzeugt werden. Die einfachste aller chemischen Reaktionen ist die Zerlegung von Atomen in Ionen und Elektronen, und es ist allgemein bekannt, daß die photoelektrische Wirkung bei vielen verschiedenen Elementen, festen sowohl als gasförmigen, durch alle Frequenzen herbeigeführt wird, welche jenseits einer gewissen Grenze liegen. Es ist daher klar, daß eine umfassendere Theorie der chemischen Reaktionsfähigkeit die Ausarbeitung einer Anzahl von Frequenzen erheischt, oder vielmehr die Integration einer ganzen Reihe von Frequenzen oberhalb eines gewissen Grenzwertes.

Die experimentelle Tatsache, daß die glühelektrische Emission von Elektronen bei einer Temperatur T die gesamte photoelektrische Emission, welche durch Strahlungswirkung bei einer Temperatur T auf einen kalten Körper ausgeübt wird, weit übersteigt, ist oft als ein Beweis gegen die Strahlungstheorie der glühelektrischen Wirkung angesehen worden. Dies rührt jedoch von der irrtümlichen Annahme einer Gleichheit der Wirkung hoher Temperaturstrahlung auf ein kaltes System und der Wirkung der Strahlung auf ein System im Zustand des Temperaturgleichgewichts her.

Der Verfasser [2]) hat mit Anwendung der Formel (7') die Grenzwerte langer Wellen für eine Anzahl von Metallen aufgestellt, für welche zu-

[1]) Roy, Proc. Indian Ass. for the Cultiv. of Sc. **9**, 1, 61, 1924; Phil. Mag. **50**, 250, Juli 1925. Siehe auch Dushman, Phys. Rev. **21**, 623, Juni 1923.

[2]) l. c.

verlässige experimentelle Daten der glühelektrischen Emission vorhanden sind. Die so erhaltenen Werte stimmen sehr wohl mit den durch direkte photoelektrische Experimente erhaltenen Grenzwerten für lange Wellen überein. Der enge Zusammenhang zwischen glühelektrischer und photoelektrischer Arbeitswirkung liegt auf der Hand. Es würde eine interessante Entwicklung bedeuten, wenn eine solche Ähnlichkeit auch bei der chemischen Reaktionsfähigkeit gefunden werden könnte. Das Problem ist in dieser Beziehung jedoch nicht so einfach, denn die gesamte „Reaktionswärme" wird durch die Summe der „Aktivierungswärme" und „Dissoziationswärme" gebildet. Die „Aktivierungsfrequenz" kann wiederum in Wirklichkeit gleich der Summe einer Anzahl von Frequenzen sein, die den Quantenzuständen entsprechen, welche eine Molekel durchmachen muß, ehe sie den endgültigen Reaktivitätszustand erreicht.

London, Phys. Laboratorium, King's College, Juli 1925.

Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustand zugeordnet sind [1]).

Von **F. Reiche** und **W. Thomas** in Breslau.

(Eingegangen am 7. August 1925.)

Es wird durch Verschärfung des Korrespondenzprinzips ein einfacher Summensatz für die Übergangswahrscheinlichkeiten abgeleitet, der zur Folge hat, daß in gewissen Fällen (Absorption; Dispersion und Zerstreuung von Röntgenstrahlen) die klassischen Resultate exakt gelten, und der es ferner erlaubt, bei einfachen Systemen (Oszillator, Rotator) die einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen [2]).

Die von Einstein in die Theorie der Strahlung eingeführten Übergangswahrscheinlichkeiten (Ü. w.) sind für die gesamte Atomdynamik von beherrschender Bedeutung geworden. Dies ist begründet in der Annahme der Quantentheorie, daß nur eine diskrete Anzahl von Bahnen, die ein Elektron im Atom durchlaufen kann, möglich ist. Somit kann nicht mehr der momentane Bewegungszustand allein die Strahlung oder andere Reaktionen des Atoms bestimmen, sondern es sind mindestens zwei Zustände dafür maßgeblich, nämlich Anfangs- und Endzustand eines Elektronensprunges. Und diese Bestimmtheit des Atomverhaltens durch zwei seiner stationären Zustände suchen wir durch Größen, wie es die Ü. w. sind, zu beschreiben, in denen die Eigenschaften zweier Bahnen gekoppelt erscheinen.

§ 1. Daß die Ü. w. die Erscheinungen der Dispersion, Absorption usw. bestimmen, ist von Ladenburg [3]) und Kramers [4]) gezeigt worden. Danach ist der Ausdruck der Elektronentheorie für das elektrische Moment in der Volumeneinheit

$$\mathfrak{M}_{\text{klass}} = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_{r_0} \frac{\mathfrak{N}_{r_0}}{\nu_0^2 - \nu^2} \cdot \mathfrak{E} \cos 2\pi \nu t \qquad (1\,\text{a})$$

zu ersetzen durch

$$\mathfrak{M}_{\text{quant}} = \frac{e^2}{4\pi^2 m} N \left\{ \sum_a \frac{\frac{1}{3}\frac{g_a}{g} f_a}{\nu_a^2 - \nu^2} - \sum_e \frac{\frac{1}{3} f_e}{\nu_e^2 - \nu^2} \right\} \mathfrak{E} \cos 2\pi \nu t \qquad (1\,\text{b})$$

---

[1]) Zum Teil vorgetragen auf der Sitzung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft zu Dresden am 8. Juni 1925.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt W. Kuhn in einer kürzlich erschienenen Arbeit (ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925).

[3]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.

[4]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924.

[e und m Ladung und Masse eines Elektrons, ν die Frequenz der auffallenden Welle, $\mathfrak{E}$ die Amplitude ihrer elektrischen Feldstärke, ν_0 eine Eigenfrequenz des Atoms][1]). Es ist also $\mathfrak{N}_{\nu_0}$ die Zahl der „Dispersionselektronen“ (= Zahl der klassischen räumlichen Oszillatoren) in der Volumeneinheit von der Eigenfrequenz ν_0 quantentheoretisch umgedeutet in:

$$N \cdot \frac{1}{3} \frac{g_a}{g} f_a \qquad \text{bzw.} \qquad -N \frac{1}{3} f_e \tag{1c}$$

je nachdem die betreffende Frequenz ν_a oder ν_e die einer Absorptions- oder Emissionslinie ist, die von dem betrachteten Zustand ausgeht. N ist dabei die Zahl der in dem betrachteten Zustande vorhandenen Atome pro Volumeneinheit, g sein statistisches Gewicht und g_a das einer energiereicheren Bahn (= Endbahn eines Absorptionsüberganges). Die in (1b) und (1c) auftretende Größe f ist folgendermaßen definiert:

$$f = a \cdot \tau \tag{2}$$

(= Übergangswahrscheinlichkeit (a) $\times$ Abklingungszeit (τ) eines klassischen Oszillators der betreffenden Frequenz). In der Sprache der Elektronentheorie würde das Produkt

$$\frac{1}{3} f \left(\text{bzw.} \frac{1}{3} \frac{g'}{g} f \right)$$

als die Zahl der Dispersionselektronen pro Atom zu bezeichnen sein. Es sei noch bemerkt, daß der Zahlenwert des quantentheoretischen Ausdrucks für das elektrische Moment wohl nur in den einfachsten Fällen exakt mechanisch zu berechnen sein wird.

§ 2. Wir wollen im folgenden für die Gesamtheit der f (und damit der Ü. w.), die einem stationären Zustande zugeordnet sind, einen Satz ableiten, der keine mechanischen Symbole mehr enthält, und der, wenn er sich in dieser Form bewährt, ein Permanenzgesetz der Ü. w. genannt werden könnte. Dieser Satz ist in spezieller Form zuerst von dem einen von uns[2]) aufgestellt worden. Wir benutzen dabei das Korrespondenzprinzip in derselben Weise, wie es von Kramers zur Ableitung der Dispersionsformel angewandt wurde, indem wir die mechanischen Umlaufsfrequenzen in Strahlungsfrequenzen umdeuten, die Fourierkoeffizienten in die „charakteristischen Amplituden“, die für die Quantenstrahlung maßgebend sind, und schließlich, in Analogie zur Bohrschen Frequenzbedingung, Differentialquotienten in Differenzenquotienten. Im Gebiete

---

[1]) Vgl. Anhang.

[2]) W. Thomas, Naturwiss. **13**, 627, 1925.

hoher Quantenzahlen werden klassische und quantentheoretische Darstellung identisch; wir versuchen eine allgemeine Beziehung zu erhalten, indem wir die Umdeutung der klassischen Größen in quantentheoretische für alle Quantenzahlen beibehalten. Diese im vorliegenden Falle naheliegende Verschärfung des Korrespondenzprinzips ist keineswegs zwangsläufig; ihr Ergebnis ist jedoch durch den direkten Gedankengang von Ladenburg gestützt [1]).

Wir betrachten ein unentartetes System vom Periodizitätsgrad s, das ein Serienelektron enthält. Die Bewegung des Elektrons sei gegeben durch den Koordinatenvektor

$$\mathfrak{r} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \mathfrak{S}_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \cos 2\pi \{(\sigma_1 \omega_1 + \dots + \sigma_s \omega_s) t + \delta_{\sigma_1 \dots \sigma_s}\}. \tag{3}$$

Die s Größen $\omega_1 \dots \omega_s$ sind die Grundfrequenzen der s-fach periodischen Bewegung, die $\mathfrak{S}_{\sigma_1 \dots \sigma_s}$ die (reellen) Amplituden, die $\delta_{\sigma_1 \dots \sigma_s}$ Phasenkonstanten. Die Summation über die σ_k ist so zu verstehen, daß über alle in der Bewegung vorkommenden Kombinationen summiert wird, die $\sigma_1 \omega_1 + \dots + \sigma_s \omega_s \equiv \omega_{\sigma_1 \dots \sigma_s} > 0$ ergeben. Im Gebiete hoher Quantenzahlen $(n_1 \dots n_s)$, wo die Umlaufsfrequenz $\omega_{\sigma_1 \dots \sigma_s}$ gleich der korrespondierenden Strahlungsfrequenz $\nu_{\sigma_1 \dots \sigma_s}$ wird, ist dann die Wahrscheinlichkeit eines Überganges $\Delta n_1 = \sigma_1, \dots, \Delta n_s = \sigma_s$ gegeben durch

$$a_{\sigma_1 \dots \sigma_s} = \frac{16 \pi^4 e^2}{3 c^3 h} \mathfrak{S}^2_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \cdot \omega^3_{\sigma_1 \dots \sigma_s}; \tag{3a}$$

daraus und aus der Abklingungszeit eines klassischen Oszillators von der Frequenz $\nu_{\sigma_1 \dots \sigma_s}$

$$\tau_{\sigma_1 \dots \sigma_s} = \frac{3 m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu^2_{\sigma_1 \dots \sigma_s}} \tag{3b}$$

folgt nach (2)

$$f_{\sigma_1 \dots \sigma_s} = \frac{2 \pi^2 m}{h} \mathfrak{S}^2_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \cdot \omega_{\sigma_1 \dots \sigma_s}. \tag{3c}$$

Bedeuten die $J_k = n_k h$ $(k: 1, \dots s)$ die s gequantelten Wirkungsvariablen, so wäre also, gemäß dem Obengesagten, der Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} &\sum_\sigma \left(\sigma_1 \frac{\partial}{\partial J_1} + \dots + \sigma_s \frac{\partial}{\partial J_s}\right) \{2 \pi^2 m \mathfrak{S}^2_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \cdot \omega_{\sigma_1 \dots \sigma_s}\} \\ &\qquad \sim \sum_\sigma \frac{1}{h} \Delta \{2 \pi^2 m \mathfrak{S}^2_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \cdot \omega_{\sigma_1 \dots \sigma_s}\} \end{aligned}\right\} \tag{4a}$$

quantentheoretisch umzudeuten in

$$\sum_a f_a - \sum_e f_e$$

[1]) l. c

Um den Zahlenwert dieser Differenz der f-Summen zu bestimmen, werten wir die klassische Form aus; eine Vertauschung der Summationsreihenfolge in (4a) ergibt:

$$\sum_{k}^{1,s} \sum_{\sigma_k} \sigma_k \frac{\partial}{\partial J_k} \{2\pi^2 m \mathfrak{C}^2_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \cdot \omega_{\sigma_1 \dots \sigma_s}\}$$

$$= \sum_{k}^{1,s} \frac{\partial}{\partial J_k} \left\{ \sum_{\sigma} 2\pi^2 m \sigma_k \mathfrak{C}^2_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \cdot \omega_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \right\} = \sum_{k}^{1,s} \frac{\partial}{\partial J_k} \{J_k\} = s. \quad (4b)$$

Die hierbei benutzte Beziehung

$$\overline{r}_k = \sum_{\sigma} 2\pi^2 m \sigma_k \mathfrak{C}^2_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \cdot \omega_{\sigma_1 \dots \sigma_s}$$

ergibt sich folgendermaßen: Es ist der Mittelwert der kinetischen Energie[1])

$$\overline{T} = \frac{m}{2} \overline{\dot{\mathfrak{r}}^2} = \pi^2 m \sum_{\sigma} \mathfrak{C}^2_{\sigma_1 \dots \sigma_s} (\sigma_1 \omega_1 + \dots + \sigma_s \omega_s)^2$$

$$= \frac{1}{2} (J_1 \omega_1 + \dots + J_s \omega_s). \quad (5a)$$

Nun ist $\overline{T}$ eine homogene Funktion zweiten Grades in den ω_k; daher folgt aus

$$\overline{T} = \sum_{k} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \overline{T}}{\partial \omega_k} \right) \omega_k \quad (5b)$$

und durch Vergleich mit (5a)

$$\left(\frac{\partial \overline{T}}{\partial \omega_k} \right)_{\mathfrak{C}} = J_k = 2\pi^2 m \sum_{\sigma} \sigma_k \mathfrak{C}^2_{\sigma_1 \dots \sigma_s} \cdot \omega_{\sigma_1 \dots \sigma_s}[2]). \quad (5c)$$

Das Ergebnis (4b) der klassischen Rechnung, das keine speziellen Modellvorstellungen voraussetzt und keine Bahngrößen mehr enthält, ist von solcher Einfachheit, daß seine strenge Übertragung auf alle Quantenzustände naheliegt. Wir nehmen also für unentartete Systeme an:

$$\sum_{a} f_a - \sum_{e} f_e = s \,(= \text{Periodizitätsgrad}). \quad (6)$$

§ 3. Von den unentarteten Systemen kann man zu entarteten übergehen, indem man Gleichung (6) auf alle unentarteten Zustände anwendet, die aus den entarteten durch die Wirkung eines äußeren Feldes hervorgehen, und summiert. Man erhält dann

$$\sum_{a} \frac{g_a}{g} \bar{f}_a - \sum_{e} \bar{f}_e = s \quad (6')$$

(= voller Periodizitätsgrad des entsprechenden unentarteten Systems).

[1]) Siehe z. B. N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 122, 1923; J. M. Burgers, Het. atoommodel van Rutherford-Bohr, Haarlem 1918, S. 72.

[2]) Diese Beziehung hat zuerst van Vleck, Phys. Rev. **23**, 359, 1924, angegeben.

Dabei ist g das statistische Gewicht des betrachteten Niveaus selbst und g_a das eines höheren, aus dem Übergänge stattfinden können.

Die Definition der $\bar{f}$ und der Beweis der obigen Behauptung ergibt sich wie folgt: Das betrachtete Niveau (vom statistischen Gewicht g) zerfällt in einem Magnetfeld in g „unentartete" Teilniveaus; ebenso ein herausgegriffenes höheres Niveau (vom statistischen Gewicht g_a) in g_a „unentartete" Teilniveaus. Wir fassen unter der Gesamtheit aller Übergänge, die zwischen den beiden Niveaus möglich sind, zuerst diejenigen ins Auge, die auf einem der g unteren Teilniveaus enden (hervorgehobene Übergänge). Ist N_a die Zahl der Atome im oberen Zustande, so enthält jedes der g_a oberen Teilniveaus $\frac{N_a}{g_a}$ Atome. Die gesamte Energie, die in den hervorgehobenen Übergängen vom oberen Niveau nach dem einen unteren Teilniveau ausgestrahlt wird, ist daher:

$$S^* = \frac{N_a}{g_a} \sum_m a_a h \nu_a \sim \frac{N_a}{g_a} h \nu_a \sum_m a_a, \tag{7a}$$

wo $\sum_m$ sich auf die hervorgehobenen Übergänge bezieht.

Nach den Ornstein-Burger-Dorgeloschen Summenregeln ist aber die Energie, die bei den Übergängen vom oberen Niveau nach einem der unteren Teilniveaus ausgestrahlt wird, für alle unteren Teilniveaus die gleiche. Daher ist die gesamte Energie, die bei den Übergängen vom oberen Niveau nach allen g unteren Teilniveaus (d. h. nach dem gesamten unteren Niveau) ausgestrahlt wird:

$$S = g \cdot S^* = N_a \cdot \frac{g}{g_a} h \nu_a \sum_m a_a. \tag{7b}$$

Denkt man sich sowohl die oberen wie die unteren Teilniveaus zusammengeschoben, so läßt sich andererseits für die Energie, die beim Übergang vom oberen nach dem unteren Niveau (beide entartet!) ausgestrahlt wird, schreiben:

$$S = N_a \bar{a}_a h \nu_a, \tag{7c}$$

wo $\bar{a}_a$ die Ü. w. des betrachteten Überganges (zwischen zwei entarteten Niveaus) darstellt. Der Vergleich der beiden Ausdrücke für S liefert

$$\sum_m a_a = \frac{g_a}{g} \bar{a}_a, \tag{8a}$$

also auch

$$\sum_m f_a = \frac{g_a}{g} \bar{f}_a. \tag{8b}$$

Wird schließlich noch über alle auf dem betrachteten Teilniveau endigenden Übergänge (verschiedene Linien!) summiert, so folgt, wie behauptet:

$$\sum_m \sum f_a \equiv \sum_a f_a = \sum_a \frac{g_a}{g} \bar{f}_a. \tag{9}$$

Wir fassen zweitens die Übergänge ins Auge, die von einem der g betrachteten Teilniveaus nach einem tieferen Niveau führen. Ist N die Zahl der Atome im „betrachteten" Niveau, also $\frac{N}{g}$ die Zahl der Atome in einem seiner g Teilniveaus, so wird bei den hervorgehobenen Übergängen die Strahlung

$$S^* = \frac{N}{g} \sum_m a_e h\nu_e \sim \frac{N}{g} h\nu_e \sum_m a_e \tag{10a}$$

emittiert. Nach den Ornstein-Burger-Dorgeloschen Summenregeln ist aber die von einem der g Teilniveaus ausgestrahlte Energie für alle g Teilniveaus die gleiche. Die gesamte Energie, die vom „betrachteten" Niveau nach dem tieferen Niveau ausgestrahlt wird, ist daher:

$$S = g \cdot S^* = N h\nu_e \sum_m a_e. \tag{10b}$$

Andererseits läßt sich hierfür, bei Zusammenschiebung der Teilniveaus, auch schreiben:

$$S = N h\nu_e \cdot \bar{a}_e \tag{10c}$$

also:

$$\sum_m a_e = \bar{a}_e \tag{11a}$$

und daher

$$\sum_m f_e = \bar{f}_e \tag{11b}$$

Wird schließlich noch über alle von dem betrachteten Teilniveau (nach unten) ausgehenden Übergänge summiert, so folgt:

$$\sum_m \sum f_e \equiv \sum_e f_e = \sum_e \bar{f}_e. \tag{12}$$

§ 4. Wir können dem Satz (6) bzw. (6') die Fassung geben, daß die gesamte Zahl der Dispersionselektronen pro Atom, die einem stationären Zustande zugeordnet sind, gleich $\frac{s}{3}\left(\frac{1}{3} \cdot \text{Periodizitätsgrad}\right)$ ist.

Diese Analogie zwischen klassischer und quantentheoretischer Auffassung bewirkt, daß überall dort, wo die Aufteilung der „Oszillationsstärke" f auf die einzelnen Übergänge nicht zur Geltung kommt, Elektronen- und Quantentheorie zu weitgehend übereinstimmenden Aussagen

gelangen. In diesen Fällen, z. B. bei der Dispersion und Streuung von Röntgenstrahlen, tritt die f-Summe selbst auf, und durch deren Ganzzahligkeit kommt die anschauliche klassische Darstellung zu ihrem Recht.

Wir erläutern dies zunächst an einem speziellen Falle von Absorption. Es sei (i) das betrachtete Niveau, (k) ein höheres, (j) ein tieferes. Dann liefern die Einsteinschen Beziehungen zwischen den Ü. w. der spontanen (a) und der erzwungenen (b) Übergänge:

$$b_{ik} = \frac{c^3}{8\pi h \nu_{ki}^3}\frac{g_k}{g_i}a_{ki}; \qquad b_{ij} = \frac{c^3}{8\pi h \nu_{ij}^3}a_{ij}. \tag{13}$$

Führt man an Stelle der a die f ein, so folgt:

$$b_{ik}\,.\,h\nu_{ki} = \frac{\pi e^2}{3m}f_{ki}\cdot\frac{g_k}{g_i}; \qquad b_{ij}\,.\,h\nu_{ij} = \frac{\pi e^2}{3m}f_{ij}, \tag{14}$$

also nach (6′)

$$\sum_k b_{ik}h\nu_{ki} - \sum_j b_{ij}h\nu_{ij} = \frac{\pi e^2}{m}\frac{s}{3}. \tag{15}$$

Unter der Einwirkung einer Strahlung, deren Energiedichte u von ν unabhängig ist, absorbiert also das Atom im Zustande (i) nach der Quantentheorie den Betrag:

$$A_{\mathrm{qu}} = \{\sum_a b_a h\nu_a - \sum_e b_e h\nu_e\}\,u = \frac{s}{3}\frac{\pi e^2}{m}u. \tag{16}$$

Andererseits hat van Vleck[1]) gezeigt, daß ein unentartetes s-fach periodisches System nach der klassischen Theorie genau denselben Betrag

$$A_{\mathrm{kl}} = \frac{s}{3}\frac{\pi e^2}{m}u \tag{16′}$$

pro Sekunde der einfallenden Strahlung (von der konstanten Energiedichte u) entzieht. In diesem speziellen Falle würde also, gemäß dem abgeleiteten f-Summensatz, die klassische Formel exakt gelten.

§ 5. Wir kommen nun zur Dispersion der Röntgenstrahlen. Aus (1 b) folgt für den Brechungsquotienten n die Beziehung:

$$n^2 - 1 = 4\pi\frac{\mathfrak{M}_{\mathrm{qu}}}{\mathfrak{E}\cos 2\pi\nu t} = \frac{e^2N}{\pi m}\left\{\sum_a \frac{\frac{1}{3}\frac{g_a}{g}\bar{f}_a}{\nu_a^2-\nu^2} - \sum_e \frac{\frac{1}{3}\bar{f}_e}{\nu_e^2-\nu^2}\right\}. \tag{17a}$$

Berücksichtigt man, daß für Röntgenstrahlen n sehr nahe bei 1 liegt [also $n^2-1 \sim 2(n-1)$ gesetzt werden kann], daß ferner das Atom sich im Normalzustand befindet (die $\sum_e$ also wegfällt), und nimmt

[1]) l. c. S. 359.

man endlich an, daß die Frequenz ν der einfallenden Röntgenwelle sehr groß gegen die Frequenzen ν_a aller Absorptionslinien ist ($\nu \gg \nu_a$), so folgt

$$1 - n = \frac{e^2 N}{2\pi m \nu^2} \sum_a \frac{1}{3} \frac{g_a}{g} \bar{f}_a. \tag{17b}$$

Bedenkt man, daß infolge der obigen Annahme $\nu_a \ll \nu$ die einzelnen Elektronen des Atoms der äußeren Welle gegenüber als nahezu frei zu behandeln sind, jedem von ihnen also der Periodizitätsgrad $s = 3$ zukommt, so ergibt sich aus dem abgeleiteten f-Summensatz, wenn Z die Zahl der Elektronen pro Atom bedeutet,

$$\sum_a \frac{1}{3} \frac{g_a}{g} \bar{f}_a = Z \cdot \frac{s}{3} = Z,$$

also

$$1 - n = \frac{e^2 N Z}{2\pi m \nu^2}. \tag{17c}$$

A. H. Compton[1]) hat den Grenzwinkel gemessen, bei dem ein Röntgenstrahlbündel total reflektiert wird, und daraus den Brechungsquotienten berechnet. Zum Vergleich der Werte von $1 - n$, die auf diese Weise und aus Formel (17c) erhalten worden sind, geben wir folgende Tabelle aus Comptons Arbeit wieder:

Material	Dichte	Wellenlänge in Å	$1 - n$ exp.	$1 - n$ theor.
Glas	2,52	1,279	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$
Glas	2,52	0,52	$0{,}9 \cdot 10^{-6}$	$0{,}7 \cdot 10^{-6}$
Silber	10,50	1,279	$21{,}5 \cdot 10^{-6}$	$20{,}3 \cdot 10^{-6}$

Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmen experimentelle und theoretische Werte überein[2]). Zu demselben Ergebnis gelangte R. v. Nardroff[3]) durch Messungen der Totalreflexion an Eisenpyrit.

---

[1]) A. H. Compton, Phil. Mag. **45**, 1121, 1923.

[2]) Die Voraussetzung, daß $\nu \gg \nu_a$, ist für Glas (Crownglas) angenähert erfüllt, da die Wellenlängen der benutzten Strahlungen erheblich kürzer waren als die K-Strahlung selbst des schwersten Elementes im Glase, des Calciums. (K-Grenze für Ca: $\lambda \sim 3$ Å.) Beim Silber liegt jedoch die benutzte Wellenlänge ($\lambda = 1{,}279$ Å) zwischen der K- und L-Strahlung. (Die längste K-Strahlung ist $K_\alpha = 0{,}56$ Å, die kürzeste L-Grenze ist $L_{11} = 3{,}26$ Å.) Der in der Tabelle für $(1 - n)_{\text{theor.}}$ eingesetzte Wert ist trotzdem aus der vereinfachten Formel berechnet, da von den 47 Elektronen des Silbers nur die beiden K-Elektronen bei genauerer Rechnung in etwas abweichender Weise zu berücksichtigen wären.

[3]) R. v. Nardroff, Phys. Rev. **24**, 143, 1924.

§ 6. Wie in dem soeben betrachteten Falle der Dispersion der Röntgenstrahlen, ist auch bei der Theorie der Röntgenstrahlstreuung der f-Summensatz von Bedeutung. Wir setzen wiederum voraus, daß die einzelnen Elektronen, die der auftreffenden Strahlung gegenüber nur schwach gebunden sind ($\nu \gg \nu_a$), hinsichtlich ihrer Streustrahlung als unabhängig voneinander betrachtet werden können. Die gegenseitigen Abstände der Elektronen dürfen dann nicht klein sein gegen die primäre Wellenlänge; es kommt also nur die Streuung harter Röntgenstrahlung an leichten Atomen in Frage. In diesem Falle werden sich die Streuenergien der Z einzelnen Elektronen des Atoms addieren, wenn man den schmalen Debyeschen Interferenzkegel vernachlässigt. Vom Comptoneffekt sehen wir hier ab. Die Experimente [1]) ergaben dann bekanntlich in dem genannten beschränkten Wellenlängengebiet den Massenstreuungskoeffizienten:

$$\sigma = \frac{1}{\varrho}\frac{S}{P}\left(= \frac{1}{\text{Dichte}}\,\frac{\text{Streustrahlung}}{\text{Primärstrahlung}}\right)$$

zu $\sim 0{,}2$ in Übereinstimmung mit der klassischen Formel von J. J. Thomson [2]).

Um vom quantentheoretischen Standpunkt aus zur Thomsonschen Formel zu gelangen [3]), nehmen wir der Einfachheit halber polarisierte Primärstrahlung an und beschränken uns auf den „kohärenten" Teil der Streustrahlung [4]). Aus (1 b) folgt dann für das Streumoment eines Elektrons pro Atom unter der Annahme $\nu \gg \nu_a$:

$$\mathfrak{M} = -\frac{e^2}{4\pi^2 m}\cdot\frac{1}{\nu^2}\left\{\sum_a \frac{1}{3}\,\frac{g_a}{g}\,\bar{f}_a\right\}\mathfrak{E}\cos 2\pi\nu t. \tag{18}$$

Die von dem hervorgehobenen Elektron gestreute Energie ist:

$$S^* = \frac{2}{3c^3}\overline{\ddot{\mathfrak{M}}^2} = \frac{e^4}{3m^2c^3}\left\{\sum_a \frac{1}{3}\,\frac{g_a}{g}\,\bar{f}_a\right\}^2\cdot\mathfrak{E}^2, \tag{19a}$$

also die von allen ZN-Elektronen der Volumeneinheit gestreute Energie:

$$S = \frac{e^4}{3m^2c^3}\,ZN\left\{\sum_a \frac{1}{3}\,\frac{g_a}{g}\,\bar{f}_a\right\}^2\cdot\mathfrak{E}^2. \tag{19b}$$

Die Intensität der Primärstrahlung ist

$$P = \frac{c}{8\pi}\mathfrak{E}^2 \tag{20}$$

---

[1]) Barkla und Sadler, Phil. Mag. **17**, 739, 1909; Literatur vgl. Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, S. 83—85.

[2]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 34, 35.

[3]) R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwissensch. **11**, 596 ff., 1923.

[4]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925; A. Smekal, Naturwissensch. **11**, 873, 1923.

und die Dichte des streuenden Körpers

$$\varrho = \frac{N\mu}{L}\left(= \frac{\text{Zahl der Atome in der Volumeneinheit . Atomgewicht}}{\text{Loschmidtsche Zahl pro Mol}}\right). \quad (21)$$

Für den Massenstreuungskoeffizienten folgt also:

$$\sigma = \frac{1}{\varrho}\frac{S}{P} = \frac{8\pi e^4 L}{3 m^2 c^4}\frac{Z}{\mu}\left\{\sum_a \frac{1}{3}\frac{g_a}{g}\bar{f}_a\right\}^2 = 0{,}4 \cdot \frac{Z}{\mu}\left\{\sum_a \frac{1}{3}\frac{g_a}{g}\bar{f}_a\right\}^2. \quad (22)$$

Der Quotient $\frac{Z}{\mu}\left(= \frac{\text{Ordnungszahl}}{\text{Atomgewicht}}\right)$ ist für die leichteren Atome $\sim \frac{1}{2}$. Schreiben wir wieder jedem Elektron den Periodizitätsgrad $s = 3$ zu, so nimmt der Klammerausdruck $\left\{\sum_a \frac{1}{3}\frac{g_a}{g}\bar{f}_a\right\}^2$ nach dem f-Summensatz den Wert $(s/3)^2 = 1$ an, und der Massenstreuungskoeffizient wird gemäß den experimentellen Ergebnissen $= 0{,}2$. Der Klammerausdruck ist die einzige Größe, die Gleichung (22) von der ursprünglichen Thomsonschen Formel unterscheidet. So befriedigend vom Standpunkt der klassischen Elektronentheorie die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment war, so konnte sie doch nach der quantentheoretischen Auffassung gemäß (22) als nicht ausreichend begründet erscheinen. Erst durch den f-Summensatz wird die Korrespondenz zwischen Elektronen- und Quantentheorie hergestellt. Ob und wie der „inkohärente" Teil der Streustrahlung zu berücksichtigen ist, ist freilich noch eine offene Frage.

§ 7. Der f-Summensatz erlaubt in den einfachsten Fällen, nämlich für den harmonischen Oszillator und den Rotator, die Ü. w. exakt zu berechnen. Da bei beiden Gebilden nur Übergänge vorkommen, bei denen sich die Quantenzahl um ± 1 ändert, so besteht die positive wie die negative f-Summe nur aus je einem Gliede. Für den Grundzustand verschwindet die negative f-Summe, so daß die vollständige f-Summe überhaupt nur ein Glied enthält. Die Gleichung (6) bzw. (6') stellt daher in diesen Fällen eine Rekursionsformel zur Berechnung der f für die verschiedenen stationären Zustände dar.

a) Linearer harmonischer Oszillator ($s = 1$; unentartet). Ist n die Quantenzahl des betrachteten Niveaus, so liefert (6):

$$f_{n+1 \to n} - f_{n \to n-1} = 1, \quad (23a)$$

und für den Grundzustand

$$f_{1 \to 0} = 1. \quad (23b)$$

Daraus folgt

$$f_{n \to n-1} = n, \quad (24a)$$

und daher ist[1])

$$a_{n \to n-1} = \frac{1}{\tau} f_{n \to n-1} = \frac{n}{\tau} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{3 m c^3} \cdot n. \tag{24b}$$

Gleichung (24b) sagt aus, daß, in Übereinstimmung mit der klassischen Vorstellung, die spontane Ausstrahlung des linearen Oszillators durch den Anfangszustand allein bestimmt ist.

b) Räumlicher harmonischer Oszillator (entartet, einfach periodisch; voller Periodizitätsgrad des unentarteten räumlichen Oszillators $s = 3$).

Da das Gewicht des n-ten Quantenzustandes

$$g_n = \tfrac{1}{2}(n+1)(n+2) \tag{25a}$$

ist[2]), so lautet der f-Summensatz für diesen Zustand

$$\frac{n+3}{n+1} \bar{f}_{n+1 \to n} - \bar{f}_{n \to n-1} = 3, \tag{25b}$$

und für den Grundzustand ($n = 0$)

$$3 \bar{f}_{1 \to 0} = 3. \tag{25c}$$

Daher:

$$\bar{f}_{n \to n-1} = n, \tag{25d}$$

und für die Ü. w. ergibt sich derselbe Ausdruck wie beim linearen Oszillator.

c) Rotator mit freier Rotationsachse ohne Elektronendrehimpuls (entartet, einfach periodisch; $s = 2$). Der Rotator sei ein elektrischer Dipol vom Moment $P = e \cdot \delta$; die Massen der entgegengesetzt geladenen Ionen seien m_1 und m_2, die effektive Masse sei μ, wo

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Sein Trägheitsmoment ist

$$A = \mu \cdot \delta^2.$$

Nehmen wir als Gewicht des m-ten Quantenzustandes (m = Impulsquantenzahl)

$$g_m = 2m \tag{26a}$$

an, so tritt der impulslose Zustand ($m = 0$) nicht auf; der „Grundzustand" ist also durch $m = 1$ charakterisiert. Dann folgt aus (6'):

$$\frac{m+1}{m} \bar{f}_{m+1 \to m} - \bar{f}_{m \to m-1} = 2 \tag{26b}$$

und für den Grundzustand

$$2 \bar{f}_{2 \to 1} = 2. \tag{26c}$$

---

[1]) Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, 5. Aufl., 1923, S. 179; ferner O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919, wo nur der Fall $n = 1$ betrachtet wird.

[2]) C. G. Darwin und R. H. Fowler, Phil. Mag. **44**, 472, 1922; N. Bohr, Ann. d. Phys. **71**, 236, 1923.

Daher allgemein

$$\bar{f}_{m+1\to m} = m \tag{26d}$$

und

$$\bar{a}_{m+1\to m} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2_{m+1\to m}}{3\mu c^3} m.$$

Nun ist

$$\nu_{m+1\to m} = \frac{(m+\frac{1}{2})h}{4\pi^2 A}.$$

Also ergibt sich:

$$\bar{a}_{m+1\to m} = \frac{e^2 m(m+\frac{1}{2})^2 h^2}{6\pi^2 A^2 \mu c^3} = \frac{P^2 h^2}{6\pi^2 A^3 c^3} m(m+\tfrac{1}{2})^2. \tag{26e}$$

Führt man die Umlaufszahl im m-ten Zustand ein:

$$\omega_m = \frac{mh}{4\pi^2 A},$$

so läßt sich dies Ergebnis auch so schreiben:

$$\bar{a}_{m+1\to m} = \frac{32\pi^4 P^2}{3c^3 h} \nu^2_{m+1\to m}\, \omega_m. \tag{26f}$$

Läßt man das Gewicht g_m offen und nimmt als „Grundzustand" den Zustand $m = m_0$, so folgt allgemein:

$$\bar{f}_{m_0+p+1\to m_0+p} = 2\,\frac{g_{m_0} + g_{m_0+1} + \cdots + g_{m_0+p}}{g_{m_0+p+1}}.$$

d) Rotator mit Elektronendrehimpuls senkrecht zur Figurenachse. Der einzige Unterschied gegenüber dem Fall c) besteht darin, daß hier

$$\nu_{m+1\to m} = \frac{h}{4\pi^2 A}(m+\tfrac{1}{2}-\varrho)$$

zu setzen ist, wo $\varrho\,\frac{h}{2\pi}$ den Elektronendrehimpuls senkrecht zur Figurenachse bedeutet. In dem speziellen Falle $\varrho = \frac{1}{2}$, der, wie bekannt, eine Darstellung der Rotationsschwingungsbanden bei den Halogenwasserstoffen erlaubt [1]), tritt dann in der Formel (26e) einfach m^3 an die Stelle von $m(m+\frac{1}{2})^2$.

§ 8. Bei der Anwendung des f-Summensatzes auf das H-Atom scheint sich folgende Schwierigkeit zu erheben: Beseitigt man die Entartung eines n_k-Niveaus (n = Hauptquantenzahl, k = azimutale Nebenquantenzahl) durch Anlegen eines magnetischen Feldes, so sind bekanntlich nach Bohr [2]) und Kramers [3]) alle magnetischen Teilniveaus mit

---

[1]) H. A. Kramers und W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **13**, 357 ff., 1923.

[2]) N. Bohr, Quantentheorie der Linienspektren (Übers. von P. Hertz), S. 132. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1923.

[3]) H. A. Kramers, Intensities of spectral lines, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvid. og Mathem. Afd. 8. Raekke III, 3, § 8. Kopenhagen 1919.

der magnetischen Quantenzahl $m = 0$ verboten. Das Ausfallen dieser Niveaus aber hat zur Folge, daß die bei der Ableitung des f-Summensatzes für entartete Systeme benutzten Ornstein-Burger-Dorgeloschen Summenregeln im allgemeinen hier nicht gelten[1]). Man kann jedoch durch eine etwas modifizierte Betrachtung wieder zu den Gleichungen (9) und (12) gelangen. Bezeichnet man nämlich die magnetischen Quantenzahlen des betrachteten Niveaus (n, k) mit m, die eines bestimmten höheren Niveaus (n_a, k_a) mit m_a, so ergibt sich für die Summe der Ü. w. aller derjenigen Übergänge $(n_a, k_a) \to (n, k)$, die auf einem Teilniveau (m) endigen, analog zu (8a):

$$\sum_{m_a} a_a = \frac{g_a}{\gamma_m} \cdot \bar{a}_a ,$$

wo zwar $g_a = 2 k_a$ das richtige Gewicht des oberen Niveaus ist, γ_m jedoch im allgemeinen — falls nämlich die Summenregeln von Ornstein-Burger-Dorgelo nicht gelten — von dem Gewicht $g = 2 k$ des betrachteten Niveaus abweicht und für die verschiedenen m-Niveaus verschiedene Werte besitzt. In jedem Falle gilt aber:

$$\sum_m \frac{1}{\gamma_m} = 1.$$

Daher sind zwar die Einzelwerte $\sum_{m_a} a_a$ von m abhängig und voneinander verschieden; ihr Mittelwert aber:

$$\mathfrak{M}\left\{\sum_{m_a} a_a\right\} = \frac{1}{g} \cdot \sum_m \left\{\sum_{m_a} a_a\right\} = \frac{1}{g} \cdot \sum_m \frac{g_a}{\gamma_m} \cdot \bar{a}_a = \frac{g_a}{g} \cdot a_a ,$$

hat ersichtlich genau die Form (8a). Analog ist auch, entsprechend (11a):

$$\mathfrak{M}\left\{\sum_{m_e} a_e\right\} = \bar{a}_e .$$

Daher beibt beim Zusammenschieben der Teilniveaus der f-Summensatz in der Form (6') bestehen.

Für den Grundzustand würde dann z. B. folgen ($s = 3$; $g = 2$; $g_a = 4$):

$$\sum_a \bar{f}_a = \tfrac{3}{2} , \qquad (27)$$

[1]) Betrachtet man z. B. die Linie Ly_a $(2_2 \to 1_1)$, so zerfällt das 2_2-Niveau im Magnetfeld in die vier Teilniveaus: $m = +2; +1; -1; -2$, das 1_1-Niveau in die zwei Teilniveaus: $m = +1; -1$. Bezeichnet man nun die Sprungzahlen, die den vier Übergängen der Quantenzahl m von $(+2)$ nach $(+1)$, von $(+1)$ nach $(+1)$ von (-1) nach (-1) und von (-2) nach (-1) entsprechen, mit a, b, c, d, so verlangt die „Polarisationsregel“: $a + d = 2(b + c)$, die „Symmetrieregel“: $a = d$. Die „Summenregeln“ aber würden neben $a + b = c + d$ noch $a = b = c = d$ fordern. Letztere Forderung widerspricht jedoch der „Polarisationsregel“.

wobei sich die Summation über sämtliche Linien der Lymanserie $n_2 \to 1_1$ ($n = 2, 3, 4, \ldots$) erstreckt.

Bei den höheren Atomen mit einem Serienelektron stößt man auf die Frage, welchen Wert man der Größe s zuerteilen soll. Aus den Spektren ergibt sich der Periodizitätsgrad 4, entsprechend der Charakterisierung der Niveaus durch die vier Quantenzahlen n, k, j, m (n = Hauptquantenzahl, k = Nebenquantenzahl, j = innere Quantenzahl, m = magnetische Quantenzahl), während man einem isolierten Elektron maximal nur drei Freiheitsgrade und Perioden zuschreiben kann. Es ist aber zu erwägen, daß es sich hier um das System Atomrumpf + Elektron handelt, und daß sich die Wechselwirkung zwischen beiden in einer weiteren Periodizität des Elektrons äußert, während der Rumpf selbst bei der Ausstrahlung keine Rolle spielt. Die vorliegenden Messungen reichen noch nicht aus, um zwischen den Möglichkeiten $s = 3$ oder 4 mit Sicherheit zu entscheiden, um so mehr, als es fraglich ist, ob in der f-Summe (6) bzw. (6') auch diejenigen f enthalten sind, die sich auf das kontinuierliche Spektrum jenseits der Seriengrenze beziehen. Für den Grundzustand der Alkalien liefern die beiden genannten Möglichkeiten, wenn man von einer Trennnng der beiden Dublettniveaus absieht $\left(\frac{g_a}{g} = 3\right)$:

$$\left.\begin{aligned} \sum_a \bar{f}_a &= \tfrac{4}{3} \quad (s = 4) \\ \sum_a \bar{f}_a &= 1 \quad (s = 3), \end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

oder

wo sich die Summation über die Linien der Hauptserie erstreckt. Die Ergebnisse der Experimente[1]) (Absorption, Dispersion, Magnetorotation) lassen sich dahin zusammenfassen, daß für die erste Linie der Hauptserie, bis auf wenige Prozent:

$$\bar{a}_1 = \frac{1}{\tau},$$

das heißt

$$\bar{f}_1 = 1$$

ist.

Es sei noch erwähnt, daß im Gebiete hoher Quantenzahlen die zu einem Übergang gehörige Größe f das magnetische Moment der korrespondierenden Partialschwingung (in Einheiten Bohrscher Magnetonen gemessen) darstellt. Auf die hieraus sich ergebenden Summensätze gedenken wir demnächst zurückzukommen.

[1]) R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921; R. Minkowski, Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921; D. S. Rogestwenski, Trans. of the Opt. Inst. Petrograd **2**, Nr. 13, S. 39, 1921; Chr. Füchtbauer und G. Joos, Phys. ZS. **23**, 73, 1922.

Anhang. Das Streumoment, das die mit der einfallenden Welle kohärente Strahlung bestimmt, hat nach Kramers und Heisenberg[1]) folgende allgemeine Gestalt:

$$\mathfrak{M} = R\frac{1}{4h}\sum_a \left\{\frac{\mathfrak{A}_a(\mathfrak{E}\bar{\mathfrak{A}}_a)}{\nu_a-\nu}+\frac{\bar{\mathfrak{A}}_a(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_a)}{\nu_a+\nu}\right\} - R\frac{1}{4h}\sum_e \left\{\frac{\mathfrak{A}_e(\mathfrak{E}\bar{\mathfrak{A}}_e)}{\nu_e-\nu}+\frac{\bar{\mathfrak{A}}_e(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_e)}{\nu_e+\nu}\right\} e^{2\pi i\nu t}. \quad (1)$$

Dabei bedeutet $\mathfrak{E}e^{2\pi i\nu t}$ die einfallende Welle mit dem im allgemeinen komplexen Amplitudenvektor $\mathfrak{E}$ und der Frequenz ν; ν_a bzw. ν_e sind die Frequenzen der vom betrachteten Zustand ausgehenden Absorptions- bzw. Emissionslinien. Die Größen $\mathfrak{A}_a$ und $\mathfrak{A}_e$ sind die „charakteristischen Amplituden" der Übergänge, komplexe Vektoren, zu denen die konjugiert komplexen Vektoren $\bar{\mathfrak{A}}_a$ und $\bar{\mathfrak{A}}_e$ gehören; sie entsprechen korrespondenzmäßig den Größen $e\mathfrak{E}$ des Textes. R bedeutet: reeller Teil. Die einzelnen Glieder in (1) haben sämtlich die gleiche Form; wir greifen für die folgende Betrachtung irgend eins derselben heraus, das wir folgendermaßen schreiben:

$$\mathfrak{M}' = R\frac{1}{4h}\cdot\frac{1}{\nu_0^2-\nu^2}\{\nu_0[\mathfrak{A}(\mathfrak{E}\bar{\mathfrak{A}})+\bar{\mathfrak{A}}(\mathfrak{E}\mathfrak{A})]+\nu[\mathfrak{A}(\mathfrak{E}\bar{\mathfrak{A}})-\bar{\mathfrak{A}}(\mathfrak{E}\mathfrak{A})]\}. \quad (2)$$

Unbeschadet der Allgemeinheit können wir den Vektor der einfallenden Welle reell und parallel der x-Achse eines räumlichen Koordinatensystems annehmen. Die komplexen Strahlungsvektoren $\mathfrak{A}$ schreiben wir in der Form

$$\mathfrak{A}_x = \tilde{\mathfrak{A}}_x e^{i\delta_x},\ \bar{\mathfrak{A}}_x = \tilde{\mathfrak{A}}_x e^{-i\delta_x} \text{ usw.}, \quad (3)$$

wo nun $\tilde{\mathfrak{A}}$ einen reellen Vektor von demselben absoluten Betrage wie $\mathfrak{A}$ bedeutet. Mit diesen Bezeichnungen schreibt sich die Komponente des Teilmomentes $\mathfrak{M}'$ parallel zur x-Achse folgendermaßen:

$$\mathfrak{M}'_x = R\frac{1}{4h}\cdot\frac{1}{\nu_0^2-\nu^2}\cdot 2\nu_0\tilde{\mathfrak{A}}_x^2\cdot\mathfrak{E}e^{2\pi i\nu t}. \quad (4\,a)$$

Führt man — analog zu Gleichung (3c) des Textes — statt der $\tilde{\mathfrak{A}}$ die Größen $f = a\tau$ ein durch die Beziehung

$$\tilde{\mathfrak{A}}^2 = \frac{he^2}{2\pi^2 m\nu_0}f,$$

so folgt, wenn man zum Gesamtmoment übergeht und beachtet, daß in (4a) nur die x-Komponente von $\tilde{\mathfrak{A}}$ auftritt:

$$\sum\mathfrak{M}'_x = \mathfrak{M}_x = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\mathfrak{E}\cos 2\pi\nu t\left\{\sum_{||}\frac{f_a}{\nu_a^2-\nu^2}-\sum_{||}\frac{f_e}{\nu_e^2-\nu^2}\right\}. \quad (4\,b)$$

[1]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 692, 1925.

Dabei bedeutet das Zeichen $\|$, daß nur über diejenigen Übergänge summiert wird, die parallel zu z polarisiertes Licht liefern.

Andererseits folgt für die x- und y-Komponente von $\mathfrak{M}'$:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{M}'_x &= R\frac{1}{4h}\frac{1}{\nu_0^2-\nu^2}\{2\nu_0[\tilde{\mathfrak{A}}_x\tilde{\mathfrak{A}}_z\mathfrak{E}\cos(\delta_x-\delta_z)]\\ &\quad + 2i\nu[\tilde{\mathfrak{A}}_x\tilde{\mathfrak{A}}_z\mathfrak{E}\sin(\delta_x-\delta_z)]\}\,e^{2\pi i\nu t},\\ \mathfrak{M}'_y &= R\frac{1}{4h}\cdot\frac{1}{\nu_0^2-\nu^2}\{2\nu_0[\tilde{\mathfrak{A}}_y\tilde{\mathfrak{A}}_z\mathfrak{E}\cos(\delta_y-\delta_z)]\\ &\quad + 2i\nu[\tilde{\mathfrak{A}}_y\tilde{\mathfrak{A}}_z\mathfrak{E}\sin(\delta_y-\delta_z)]\}\,e^{2\pi i\nu t}.\end{aligned}\right\}\qquad(5)$$

Wir denken uns nun das Atom in einem schwachen äußeren Felde befindlich, das ebenso wie $\mathfrak{E}$ parallel zur z-Achse gerichtet sei[1]). Dann gibt es nur zwei Arten von Übergängen: erstens solche, die parallel zum Felde polarisierte Strahlung liefern und bei denen also nur $\tilde{\mathfrak{A}}_z \neq 0$ ist, und zweitens solche, deren Strahlung zirkulare Polarisation $\perp z$ zeigt, bei denen also $\tilde{\mathfrak{A}}_x$ und $\tilde{\mathfrak{A}}_y \neq 0$, aber $\tilde{\mathfrak{A}}_z = 0$ ist. Daraus folgt aber, gemäß der Heisenbergschen Verschärfung des Korrespondenzprinzips[1]), daß $\mathfrak{M}_x$ und $\mathfrak{M}_y$ stets verschwinden, daß also das kohärente Streumoment $\mathfrak{M}$ identisch ist mit der zu dem Vektor der einfallenden Welle parallelen Komponente. Aus der Forderung, daß die Gesamtlinie unpolarisiert ist, folgt weiter, daß

$$\sum_{\parallel} f = \tfrac{1}{3}\sum_{\perp} f \qquad \text{oder} \qquad \sum_{\parallel} f = \tfrac{1}{3}\sum f$$

ist, wo sich die Summation in der letzten Summe nun auf sämtliche Übergänge innerhalb einer Multiplettlinie bezieht. Schiebt manschließlich die unentarteten Niveaus zusammen, so folgt, genau auf demselben Wege, der im Text (§ 3) beschritten wird, daß in die positive f-Summe die Gewichtsverhältnisse $\frac{g_a}{g}$ eingehen, in die negative f-Summe dagegen nicht. Dann resultiert für das Moment der Volumeinheit der Ausdruck (1 b) des Textes. Damit ist gezeigt, daß auch bei entarteten Systemen die energetische Ableitung der Dispersionsformel durch Ladenburg und die korrespondenzmäßige Rechnung von Kramers zu identischen Resultaten führen.

[1]) Diese Hilfsbetrachtuug ist zuerst von W. Heisenberg (ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925) durchgeführt und für die Bestimmung der Polarisation der Resonanzstrahlung mit Erfolg angewandt worden. Sie bietet sich ganz natürlich dar; denn läßt man die Frequenz der auftreffenden Welle immer kleiner werden, so muß man zu den bekannten Verhältnissen des Starkeffekts gelangen, für die das obige Ergebnis evident ist.

Zu Einsteins Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes.

Von **Walter Heitler** in München.

(Eingegangen am 13. August 1925.)

Es wird gezeigt, daß bei Strahlungsgleichgewichtsbetrachtungen von Quantenprozessen die Übergangswahrscheinlichkeit gleich der des inversen Prozesses sowie gleich der des *B*-Prozesses ist, wenn man die Strahlungsdichte pro Freiheitsgrad, oder, was dasselbe ist, pro Quantenzelle einführt.

1. Einstein[1]) hat vor einigen Jahren das Gleichgewicht zwischen Bohrschen Atomen und der Hohlraumstrahlung untersucht. Um das Plancksche Gesetz aufrechtzuerhalten, muß man zwischen den Quantenniveaus i und k $(k > i)$ dreierlei Quantenprozesse mit dreierlei Übergangswahrscheinlichkeiten einführen:

1. Spontane Emission, Wahrscheinlickheit a_{ki}
unter dem Einfluß der Strahlungsdichte u_ν:

2. die erzwungene Emission, Wahrscheinlichkeit b_{ki},

3. die erzwungene Absorption, „ b_{ik}.

Im Gleichgewicht bestehen zwischen den drei Größen zwei Beziehungen

$$b_{ik} = b_{ki} \text{ und } \frac{a_{ki}}{b_{ki}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\text{ [2])}.$$

Wir wollen nun zeigen, daß alle drei Übergangswahrscheinlichkeiten identisch auf eine einzige Funktion (im folgenden Intensitätsfunktion genannt) der beiden Quantenzustände zurückgeführt werden können, wenn man die erzwungenen Übergangswahrscheinlichkeiten etwas anders definiert.

Es sei eine Funktion $F(i, k)$ definiert, die symmetrisch in i und k sein soll, so daß die Anzahl der von einem Atom im Zustand k in der Zeinteinheit spontan emittierten Lichtquanten gleich $F(i, k)$ ist. Die spontan emittierte Energie ist dann

$$J = F(i, k)\, h\nu, \qquad h\nu = \varepsilon_k - \varepsilon_i,$$

wo ε die Energie der Quantenzustände bedeutet.

---

[1]) A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 181, 1917.

[2]) Hier wie im folgenden ist vorausgesetzt, daß die beiden Quantenzustände i und k nicht entartet sind, daß man also die a-priori-Wahrscheinlichkeiten gleich 1 setzen kann.

Die Anzahl der unter dem Einfluß eines Strahlungsfeldes von der spektralen Intensität u_ν erzwungen emittierten bzw. absorbierten Lichtquanten soll nun nicht wie bei Einstein proportional $\frac{u_\nu}{h\nu}$ selbst sein, sondern proportional der auf einen einzigen Freiheitsgrad der Strahlung bezogenen Anzahl Lichtquanten $\frac{u_\nu}{f_\nu\, h\nu}$, wo f_ν also die Zahl der Freiheitsgrade von der Frequenz ν (im Jeansschen Sinne) der Strahlung bedeutet. Den Proportionalitätsfaktor setzen wir ebenfalls gleich $F(i,k)$[1]). Dann ist die erzwungen emittierte bzw. absorbierte Energie

$$J = F(i,k)\,\frac{u_\nu}{f_\nu}.$$

Unter diesen Voraussetzungen lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$N_k\left(F(ik)\,h\nu + F(ik)\,\frac{u_\nu}{f_\nu}\right) = N_i\,F(ik)\,\frac{u_\nu}{f_\nu}$$

(N_i Zahl der Atome im i-Zustand), woraus sofort nach dem Boltzmannschen Satz folgt:

$$\frac{u_\nu}{f_\nu} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Wendet man für f_ν die Überlegung von Jeans an, so folgt das Plancksche Gesetz.

Der physikalische Unterschied gegenüber Einstein besteht offenbar in folgendem: Einstein bestimmt das Verhältnis $\frac{a_{ki}}{b_{ki}}$ aus der Erfahrung; dabei wird dieses Verhältnis (dessen Wert physikalisch nicht verstanden werden kann) als eine Eigenschaft des Übergangsmechanismus, der uns natürlich vollkommen dunkel ist, betrachtet. Wir betrachten den Faktor $\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$ als eine Eigenschaft des Strahlungsfeldes und können ihn dann sehr einfach interpretieren. Eine Folge davon ist, daß dieselbe Größe auch bei anderen Prozessen eine Rolle spielen muß, wo es sich um Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie handelt.

2. Als Beispiel möge der Comptonprozeß betrachtet werden, den wir ganz analog wie die gewöhnlichen Bohrschen Übergänge behandeln.

---

[1]) Anmerkung: Wir setzen hier der Einfachheit halber axiomatisch die drei Übergangswahrscheinlichkeiten gleich. Selbstverständlich könnte man auch wie Einstein drei verschiedene Funktionen einführen und deren identische Gleichheit aus dem bekannten Verhalten bei hohen Temperaturen schließen.

Hier hat Pauli das Gleichgewicht zwischen Comptonelektronen und der Hohlraumstrahlung untersucht und dabei folgendes gefunden: Würde nur der Comptonprozeß und sein inverser Prozeß (durch Umkehr der Zeitfolge entstanden) existieren, so gelangt man nur zum Wienschen Strahlungsgesetz. Um zum Planckschen Gesetz zu gelangen, muß man noch sogenannte B-Prozesse einführen (analog der Einsteinschen erzwungenen Emission), bei denen die Übergangswahrscheinlichkeit nicht nur proportional der Intensität der einfallenden Strahlung, sondern auch proportional der Intensität der gestreuten Strahlung ist. Auch hier können wir zeigen, daß nur eine einzige Intensitätsfunktion existiert, daß also die Wahrscheinlichkeit des Prozesses gleich der des inversen Prozesses und identisch mit der des B-Prozesses ist.

Im folgenden[1]) beziehe sich der Index 0 auf den Zustand vor dem Comptonprozeß, der Index 1 auf den Zustand nachher. Dann gilt bekanntlich:

$$h\nu_0 + \frac{m}{2} v_0^2 = h\nu_1 + \frac{m}{2} v_1^2 = \varepsilon = \text{const.}$$

Es sei unsere Intensitätsfunktion $F(\nu_0, v_0, \nu_1, v_1)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ν_0, v_0 in ν_1, v_1 übergeht (unter dem Einfluß der Strahlungsdichte u_{ν_0}). Bei einem Elementarprozeß wird dann

1. ein Lichtquant $h\nu_0$ absorbiert,
2. ein Lichtquant $h\nu_1$ emittiert.

Die Zahl der von einem Comptonelektron in der Zeiteinheit emittierten Lichtquanten $h\nu_1$ (ebenso groß ist im stationären Zustand natürlich die Zahl der absorbierten Lichtquanten $h\nu_0$) soll also sein

$$F(\nu_0, v_0, \nu_1, v_1) \frac{u_{\nu_0}}{f_{\nu_0} h\nu_0}$$

und die emittierte Energie

$$J = F \frac{u_{\nu_0}}{f_{\nu_0} h\nu_0} h\nu_1,$$

absorbierte Energie

$$J = F \frac{u_{\nu_0}}{f_{\nu_0} h\nu_0} h\nu_0,$$

beim inversen Prozeß

$$J = F \frac{u_{\nu_1}}{f_{\nu_1} h\nu_1} h\nu_0 \qquad \text{und} \qquad J = F \frac{u_{\nu_1}}{f_{\nu_1} h\nu_1} h\nu_1.$$

---

[1]) Die folgende Darstellung etwas verändert nach Pauli. Auf die Frage nach dem Geschwindigkeitsgleichgewicht der Elektronen gehen wir nicht ein. Pauli, ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923.

Analog setzen wir für die B-Prozesse

$$J = F\frac{u_{\nu_0}\,u_{\nu_1}}{f_{\nu_0}\,f_{\nu_1}\,h\,\nu_0\,h\,\nu_1}\,h\,\nu_1 \qquad \text{und} \qquad J = F\frac{u_{\nu_0}\,u_{\nu_1}}{f_{\nu_0}\,f_{\nu_1}\,h\,\nu_0\,h\,\nu_1}\,h\,\nu_0,$$

beim inversen B-Prozeß

$$J = F\frac{u_{\nu_0}\,u_{\nu_1}}{f_{\nu_0}\,f_{\nu_1}\,h\,\nu_0\,h\,\nu_1}\,h\,\nu_0 \qquad \text{und} \qquad J = F\frac{u_{\nu_0}\,u_{\nu_1}}{f_{\nu_0}\,f_{\nu_1}\,h\,\nu_0\,h\,\nu_1}\,h\,\nu_1.$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann für die Frequenz ν_0:

$$e^{-\frac{m}{2}\frac{v_0^2}{kT}}\left(F\frac{u_{\nu_0}}{f_{\nu_0}\,h\,\nu_0}\,h\,\nu_0 + F\frac{u_{\nu_0}\,u_{\nu_1}}{f_{\nu_0}\,f_{\nu_1}\,h\,\nu_0\,h\,\nu_1}\,h\,\nu_0\right) =$$
$$e^{-\frac{m}{2}\frac{v_1^2}{kT}}\left(F\frac{u_{\nu_1}}{f_{\nu_1}\,h\,\nu_1}\,h\,\nu_0 + F\frac{u_{\nu_0}\,u_{\nu_1}}{f_{\nu_0}\,f_{\nu_1}\,h\,\nu_0\,h\,\nu_1}\,h\,\nu_0\right).$$

Dividiert man durch

$$F\frac{u_{\nu_0}\,u_{\nu_1}}{f_{\nu_0}\,f_{\nu_1}\,h\,\nu_0\,h\,\nu_1}\,h\,\nu_0\;e^{\frac{h\nu_0+h\nu_1}{kT}}$$

und setzt

$$e^{-\frac{m}{2}\frac{v_0^2}{kT}} = e^{\frac{h\nu_0}{kT}}\cdot c, \quad c = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}},$$

so erhält man

$$e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}\left(\frac{f_{\nu_0}\,h\,\nu_0}{u_{\nu_0}} + 1\right) = e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}\left(\frac{f_{\nu_1}\,h\,\nu_1}{u_{\nu_1}} + 1\right).$$

Diese Gleichung gilt für jedes beliebige ν_0 und ν_1. Setzt man die linke Seite gleich $\varphi\,(0)$, so muß offenbar gelten

$$\varphi\,(0) = \varphi\,(1) = \varphi\,(2) = \cdots \text{ const für alle Frequenzen } \nu.$$

Jede dieser Gleichungen liefert das Plancksche Gesetz mit einer noch unbestimmten Konstanten, die sich zu 1 ergibt aus der Überlegung, daß u_ν gleich unendlich wird, wenn T unendlich wird.

Der Grund dafür, daß hier noch eine unbestimmte Konstante auftritt (im Gegensatz zu 1) ist offenbar der, daß die Gleichgewichtsbedingung hier (beim Comptoneffekt) vollkommen symmetrisch ist. Bei den gewöhnlichen Übergangsprozessen im Bohrschen Atom ist die eine Richtung bevorzugt, weil es spontane Emission, aber keine spontane Absorption gibt, während im Comptoneffekt beide Übergangsrichtungen gleichberechtigt sind.

3. Will man den von der klassischen Theorie her übernommenen Begriff Freiheitsgrad vermeiden, so kann man dafür auch einen lichtquantenmäßigen Begriff setzen. Bose[1]) hat gezeigt, daß einem Lichtquant von der Energie $h\nu$ im Phasenraum eine Anzahl von Quantenzellen

[1]) Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

zur Verfügung steht, die gerade so groß ist, wie in der klassischen Theorie die Anzahl Freiheitsgrade von der Frequenz ν. Damit, daß wir die Wahrscheinlichkeiten der erzwungenen Übergänge proportional $\frac{u_\nu}{f_\nu h\nu}$ setzen (also proportional der mittleren Anzahl Lichtquanten in einer Zelle), verlangen wir also, daß das induzierende Lichtquant nicht nur gegebenen Impuls $p = \frac{h\nu}{c}$ hat, sondern auch gegebene Impulskomponenten p_x, p_y, p_z. Das kommt darauf hinaus, daß das Quant gegebene Richtung haben muß. Ein Atom ist also in einem bestimmten Augenblick nur fähig aus einer Richtung Licht aufzunehmen, in Übereinstimmung mit einem von Einstein schon in seiner ursprünglichen Arbeit gewonnenen Ergebnis.

4. Die gleiche Überlegung können wir auch anstellen, wenn es sich nicht um Übergänge handelt, die von Strahlung, sondern z. B. von Elektronen induziert werden. Auch hier setzen wir die Intensitätsfunktion proportional der Zahl der Elektronen pro Quantenzelle [1]). Als Beispiel sei noch kurz der Photoeffekt (bzw. der inverse Effekt) behandelt.

Gegeben sei eine Sorte von Atomen, die unter Aufwand der Arbeit A ionisiert werden können. Wir verlangen, daß 1. durch die Anwesenheit des Strahlungsfeldes das thermische Ionisationsgleichgewicht nicht gestört wird, 2. das Plancksche Gesetz erhalten bleibt. Im thermischen Gleichgewicht verhält sich die Zahl der Atome im neutralen und ionisierten Zustand

$$\frac{N_n}{N_i} = e^{\frac{f+A}{kT}}$$

(f mittlere freie Energie eines Elektrons im Elektronengas). Die Zahl der Elektronen pro Quantenzelle von der Energie $\frac{m}{2}v^2$ ist $e^{\left(f-\frac{m}{2}v^2\right)\frac{1}{kT}}$. Unter Einwirkung von Lichtquanten findet mit der Wahrscheinlichkeit F' — bei Gültigkeit der Einsteinschen Beziehung $h\nu = \frac{m}{2}v^2 + A$ — Ionisation statt. Ferner existiert der inverse Prozeß. Außerdem findet unter gleichzeitiger Einwirkung von Strahlung und Elektronen ein B-Prozeß (analog Einsteins erzwungener Emission statt), da wir

[1]) Auch unsere obige Bemerkung über die a priori-Wahrscheinlichkeiten bedeutet nichts anderes, als daß wir die Zahl der Atome pro Quantenzelle einführen.

sonst zum Wienschen Strahlungsgesetz gelangen würden. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann:

$$F e^{\frac{f+A}{kT}} \frac{u_\nu}{f_\nu h\nu} = F e^{\left(f-\frac{m}{2}v^2\right)\frac{1}{kT}}\left(1+\frac{u_\nu}{f_\nu h\nu}\right).$$

Bei Einsetzen der Einsteinschen Gleichung folgt das Plancksche Gesetz.

Meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Geh. Sommerfeld und Prof. Herzfeld, möchte ich zum Schlusse für ihr reges Interesse an der Überlegung herzlichst danken.

Schlußbemerkung.

Man wird wohl mit der Annahme nicht fehlgehen, daß ähnlich wie in den drei hier betrachteten Fällen, auch bei allen anderen Quantenprozessen die Häufigkeit der Übergänge durch eine einzige Intensitätsfunktion geregelt wird.

Nachschrift bei der Korrektur: Nach Einsenden dieser Notiz erhielt ich Kenntnis von einer kürzlich erschienenen Arbeit von Landé (ZS. f. Phys. **33**, 571, 1925), der in einer Anmerkung auf Grund einer ähnlichen Überlegung dasselbe Ergebnis mitteilt. Da es jedoch nützlich sein mag, die allgemeine Anwendbarkeit unserer Überlegung etwas eingehender darzutun, wurde von einer Zurücknahme abgesehen.

München, Institut für theoretische Physik, Juli 1925.

Über Geschwindigkeitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien.

Von **Otto Klemperer.**

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 18. August 1925.)

Durch Messungen am Fluoreszenzschirm und an photographischen Aufnahmen werden die Geschwindigkeitsverluste von homogenen mit Hochspannungsbatterie und Glühkathode erzeugten Kathodenstrahlen in Metallfolien zwischen 4 und 13 Kilovolt Elektronengeschwindigkeit untersucht. Es wird eine ganz kontinuierliche Geschwindigkeitsverteilung der durch die Folie hindurchgetretenen Strahlen gefunden, deren häufigste Geschwindigkeit eine von Thomson und von Bohr theoretisch aufgestellte Gleichung befriedigt. Die in dieser Gleichung vorkommende Materialkonstante wird für Aluminium und für Nickel bestimmt.

I. Einleitung und Hauptergebnisse der Untersuchung. Die Geschwindigkeitsverluste der Kathodenstrahlen in Metallfolien hat zuerst Lenard[1]) untersucht, er fand bei etwa 30 kV schnellen Kathodenstrahlen geringe homogene Geschwindigkeitsverluste. Leithäuser[2]) fand zwischen 11 und 17 kV sehr inhomogene Verluste, deren ungefähre Geschwindigkeitsverteilung er durch Photometrie der Helligkeit auf seinem Fluoreszenzschirm ermittelte.

Whiddington[3]) fand zwischen 8 und 20 kV ebenfalls inhomogene Verluste, er richtete seine Aufmerksamkeit auf das Maximum der Geschwindigkeitsverteilung, von dem er zeigen konnte, daß es eine von J. J. Thomson aufgestellte Beziehung:

$$v_0^4 - v_m^4 = ax \tag{1}$$

befriedigte, wo v_0 die lineare Geschwindigkeit des primären Strahls, v_x die Geschwindigkeit des erwähnten Maximums bedeutet, a ist eine Materialkonstante und x die durchquerte Foliendicke. Terrill[4]) wies elektrometrisch an Kathodenstrahlen von 25 bis 50 kV die Gültigkeit derselben Beziehung nach, mit dem Unterschied, daß er für die Konstante a eine andere Zahl fand, nämlich für Aluminium $a = 1{,}4 \cdot 10^{43}$ CGS, während sie Whiddington zu $0{,}74 \cdot 10^{43}$ bestimmt hatte. Dieselbe Konstante

[1]) Wied. Ann. **52**, 27, 1894; Quantitatives über Kathodenstrahlen. Heidelberg 1925, S. 54 ff., siehe dort auch ausführliche kritische Besprechung der gesamten Literatur.

[2]) Ann. d. Phys. **15**, 283, 1904.

[3]) Proc. Roy. Soc. **86**, 360, 1912. Cambr. Proc. **16**, 321, 1912.

[4]) Phys. Rev. **22**, 101, 1923.

wurde von Bohr[1]) theoretisch zu $1{,}9 \cdot 10^{43}$ und in einer zweiten Arbeit[2]) zu $1{,}3 \cdot 10^{43}$ ermittelt.

Von Becker[3]) wurden Untersuchungen am Fluoreszenzschirm zwischen 15 und 50 kV und durch direkte Wirkung der Kathodenstrahlen auf die Platte erhaltene Photographien veröffentlicht, aus denen hervorgeht, daß die Geschwindigkeitsverluste homogen sind.

In der folgenden Arbeit wird an 4 bis 13 kV-Strahlen durch Untersuchungen am Fluoreszenzschirm, sowie an Photographien, die durch direkte Einwirkung der Elektronen auf Schumannplatten erhalten wurden, gezeigt, daß bei Verwendung von entsprechend dicken Folien und niedrigen Geschwindigkeiten bei vollkommen homogenem Primärstrahl im hindurchgetretenen Strahl eine breite Geschwindigkeitsverteilung auftritt, die sehr schnell, aber kontinuierlich enger wird, wenn man zu höheren Geschwindigkeiten und kleineren Foliendicken übergeht, so daß man schließlich den Fall ziemlich homogener Geschwindigkeitsverluste erhält, ganz in Übereinstimmung mit Lenard und Becker.

Solange sich nun auf dem Fluoreszenzschirm oder dem photographischen Bilde die hindurchgegangenen Strahlen den primären nicht allzusehr nähern, gilt für die häufigste Geschwindigkeit der hindurchgegangenen Strahlen die Thomson-Bohrsche Gleichung (1), die Konstante a wird für Aluminium zu $6{,}4 \cdot 10^{42}$, für Nickel zu $19 \cdot 10^{42}$ CGS bestimmt. Trägt man die Geschwindigkeiten als Abszissen, die Mengen als Ordinaten auf, so sind die Geschwindigkeitsverteilungskurven dadurch roh charakterisiert, daß die Abszissen der halben Höhe des Maximums angenähert ebenfalls die Gleichung (1) befriedigen, wenn man statt a den Wert $a/2$ bzw. $2a$ einsetzt. Irgend eine Unstetigkeit in den Kurven, die auf verschiedene Energieniveaus der Atomelektronen hinweisen würde, und die aufzusuchen eines der Hauptziele dieser Untersuchung bilden sollte, ist nicht vorhanden.

II. Versuchsanordnung und Apparatur. Um einerseits große Dispersion des Geschwindigkeitsspektrums, andererseits aber genügende Intensitäten zu erhalten, wurde Rutherfords[4]) fokussierende Methode angewandt. In einer 12 cm weiten, 4 cm tiefen Messingdose (Fig. 1) sitzt ein Keil, welcher die beiden Aluminiumblenden $A = 10$ mm hoch, 0,1 mm breit, $B = 10$ mm hoch, 1 mm breit und den Fluoreszenzschirm

[1]) Phil. Mag. **25**, 10, 1913.
[2]) Ebenda **30**, 581, 1915.
[3]) Ann. d. Phys. **75**, 442, 1924.
[4]) Phil. Mag. **26**, 717, 1913.

bzw. die photographische Platte $PP = 3 \times 6$ cm trägt. In 5 mm Abstand von der Ebene der A-Blende ist die Kathode K, ein 0,1 mm dicker, 13 mm langer thorierter Wolframdraht[1]) angebracht, welcher durch Messingbacken gespannt wird, die durch Glasstab isoliert an einer schlittenartigen Vorrichtung befestigt sind.

Durch die Feder F wird der Schlitten gegen die Schraube S gedrückt, so daß durch Verstellen der Schraube, was von außen durch einen Schliff erreicht wird, die Kathode verschoben werden kann. Zwischen K und A, in 2 mm Entfernung von A, ist auf einem Rahmen gespannt ein feines Drahtnetz G von 0,2 mm Maschenweite angebracht. Die Dose ist mit

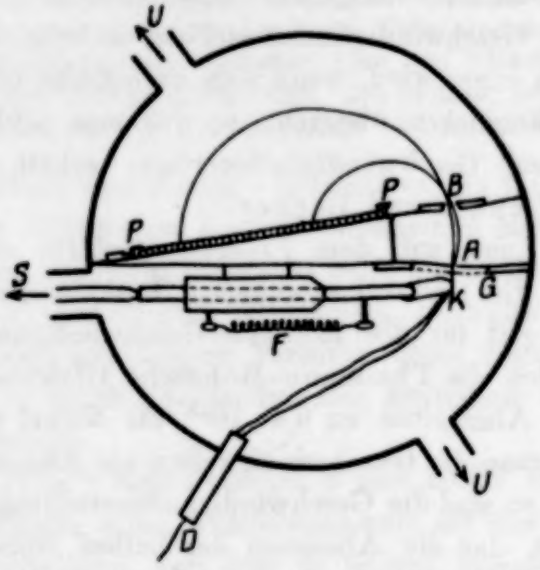


Fig. 1. Apparat zur Messung der Geschwindigkeitsverluste.

einem Messingdeckel, der zwei durch Drahtgaze elektrostatisch geschützte Glasfenster zur Beobachtung der Kathode und des Fluoreszenzschirmes trägt, luftdicht verschlossen, in der Weise, daß der Rand des Deckels in eine am Rande der Dose angebrachte mit Pizein ausgegossene Rinne eingreift. Nach Aufsetzen des Deckels ist der Kathodenraum lichtdicht vom Raume, der die Platte enthält, abgeschlossen. Durch zwei Stutzen U wird die Dose mittels Quecksilberdiffusionspumpe auf höchstes Vakuum ausgepumpt, während die Dämpfe durch eine Kohlensäureschnee-Kältemischung ausgefroren werden.

Der Apparat befand sich zwischen zwei runden 17 cm weiten, 10 und 15 cm langen eisenfreien Spulen, die ein Magnetfeld erzeugten senkrecht zur Zeichenebene der Fig. 1. Bis auf die Kathode, die

[1]) Für dessen Überlassung ich Herrn Dr. Mey zu Dank verpflichtet bin.

an den negativen Pol einer großen Akkumulatorenhochspannungsbatterie angeschlossen wurde, ist der ganze Apparat mit dem positiven Pol dieser Batterie verbunden, der über einen 10000 Ohm Silitwiderstand geerdet wurde. Wird die Kathode nun über die Zuleitungsdrähte D durch eine kleine isoliert aufgestellte Heizbatterie zum Glühen gebracht, so sendet sie Elektronen aus, die, durch das Drahtnetz G beschleunigt, in den nahezu feldfreien Raum GA eintreten und die über A ausgespannte Folie durchqueren. So ist A die Ausgangsblende, an der ein Bündel von Elektronenhalbkreisen beginnt, welches durch die B-Blende begrenzt wird und auf der Platte P endigt. ABP bilden ein rechtwinkliges Dreieck mit der konstanten Kathete $e = 1{,}80$ cm und der zwischen etwa 2 und 8 cm variablen Kathete $BP = d$. Der Radius der Elektronenbahn ist $r = \frac{\sqrt{e^2 + d^2}}{2}$. Die an der Kathode liegende Spannung wurde mit einem elektrostatischen Voltmeter, das vorher an der Hochspannungsbatterie mit Hilfe eines sehr großen Manganindrahtwiderstandes und eines Normalelements in einer Kompensationsschaltung geeicht worden war, auf ± 50 Volt genau gemessen.

III. Meßmethoden und Resultate. Wurde der Apparat zunächst ohne Folie mit etwa 10 mm hohen, 5 mm weiten A- und B-Blenden in Betrieb gesetzt, so sah man auf dem Fluoreszenzschirm einen schmalen, leuchtenden Streifen, der bei Verschiebung der Kathode kontinuierlich sich verschob; zur Untersuchung seiner Dimensionen wurde bei feststehender Kathode und konstantem Kathodenpotential von etwa 6 kV, aber bei fünf verschiedenen Magnetfeldern fünf Aufnahmen auf eine photographische Platte gemacht, diese zeigten, daß das Bild des Steifens auf den, den größeren Elektrobahnen (schwache Magnetfelder) entsprechenden Teilen der Platte größer war, als auf den Teilen, welche kleinen Elektronenbahnen entsprachen, seine Dimensionen ändern sich von etwa 10,1 bis 30,3 mm. Daraus geht nun hervor, daß fast alle vom Glühdraht ausgehenden Elektronen in einem Bündel von ganz geringer Divergenz direkt auf die Drahtgaze hinfliegen. Es wurde dadurch klar, weshalb ein ursprünglich hinter der Kathode angebrachter verstellbarer Halbzylinder, der die Elektronen ähnlich wie in Coolidgeröntgenröhren auf die A-Blende fokussieren sollte, wirkungslos blieb. Die Kathode muß also verschiebbar sein, sobald man kleine A-Blenden benutzen will, damit man die Elektronen auf die Blende richten kann. Versuche mit einigen engeren A- und B-Blenden zeigten, daß gute scharfe etwa 0,15 mm breite photographische Streifbilder, die bei Verschiebung der Kathode ihren

Platz auf der Platte nicht verändern, erst mit 0,1 mm weiter *A*-Blende und 1,0 mm weiter *B*-Blende erzielt wurden. Gute Schärfe des Streifens ist, wie auch Becker l. c. bemerkt, Kennzeichen dafür, daß keine elektrischen Schwingungen [1]) in den Stromkreisen und der Apparatur stattfinden.

Das Nichtvorhandensein der Schwingungen wurde nachgeprüft mit einem empfindlichen Telephon, welches zwischen Apparat und Hochspannungsbatterie gelegt wurde, und durch einen aperiodischen Kreis, der mit den Magnetfeldspulen gekoppelt war. Beim geringsten Auftreten von Schwingungen, die z. B. durch einen schlechten Kontakt in der Hochspannungsbatterie, durch disruptive Entladungen im Apparat usw. verursacht werden konnten, war ein Geräusch im Telephon hörbar, während das Bild des Streifens verwaschen wurde. Auf dem Fluoreszenzschirm ist bei so engen Blenden das Bild des Streifens gewöhnlich zunächst noch nicht sichtbar, bei kontinuierlicher Verschiebung der Kathode blitzt es dann ziemlich plötzlich auf, bleibt dann längs einer Kathodenverschiebung von etwa $^1/_2$ mm sichtbar, um dann ebenso plötzlich wieder zu verschwinden. Vor dem Aufleuchten des Streifbildes sieht man bei Verwendung weiter Blenden als ganz lichtschwache Erscheinung ein breites verwaschenes Band, welches durch Streuung der Elektronen an den Spalträndern und im Apparat besonders an den Drähten des Netzes *G* hervorgerufen wird [2]). Es unterscheidet sich von dem später beschriebenen, durch Geschwindigkeitsverluste in Folien erhaltenen Bande wesentlich dadurch, daß hier die meisten Elektronen die gleiche Geschwindigkeit wie der Primärstrahl haben und in unmittelbarer Umgebung des Primärstreifens abgebildet werden. Dieses Band war kaum sichtbar bei Weglassung des Drahtnetzes, es konnte aber auch bei Verwendung desselben fast ganz unterdrückt werden, durch Benutzung genügend enger Blenden und besonders durch gute Justierung des Kathodenstrahls auf die *A*-Blende. Ohne Folie aufgenommene Photographien zeigten so nichts weiter als klar und deutlich das Bild des Streifens. Scharfe photographische Bilder des Streifens wurden auch ohne das Drahtnetz erhalten. Dieses war jedoch notwendig zum Schutz der Metallfolien, die ohne dasselbe bei der großen Nähe der Glühkathode nach ganz kurzer Zeit vernichtet wurden.

Zur Messung der Geschwindigkeitsverluste wurde die *A*-Blende mit einer Folie überspannt, welche vorher mit Hilfe einer Glasnadel mit einigen etwa 0,02 mm weiten Löchern versehen wurde, damit neben den durch das Folienmetall hindurchgegangenen Strahlen gleichzeitig die Primär-

[1]) O. Devik, Ann. d. Phys. **45**, 941, 1914.
[2]) O. Klemperer, ZS. f. Phys. **16**, 288, 1923.

strahlen der Messung zugänglich waren. (Etwa in der Folie vorhandene Poren konnten zu gleichem Zwecke benutzt werden.) Man beobachtet jetzt die Erscheinung Fig. 2: zunächst sieht man den Primärstreifen, dann

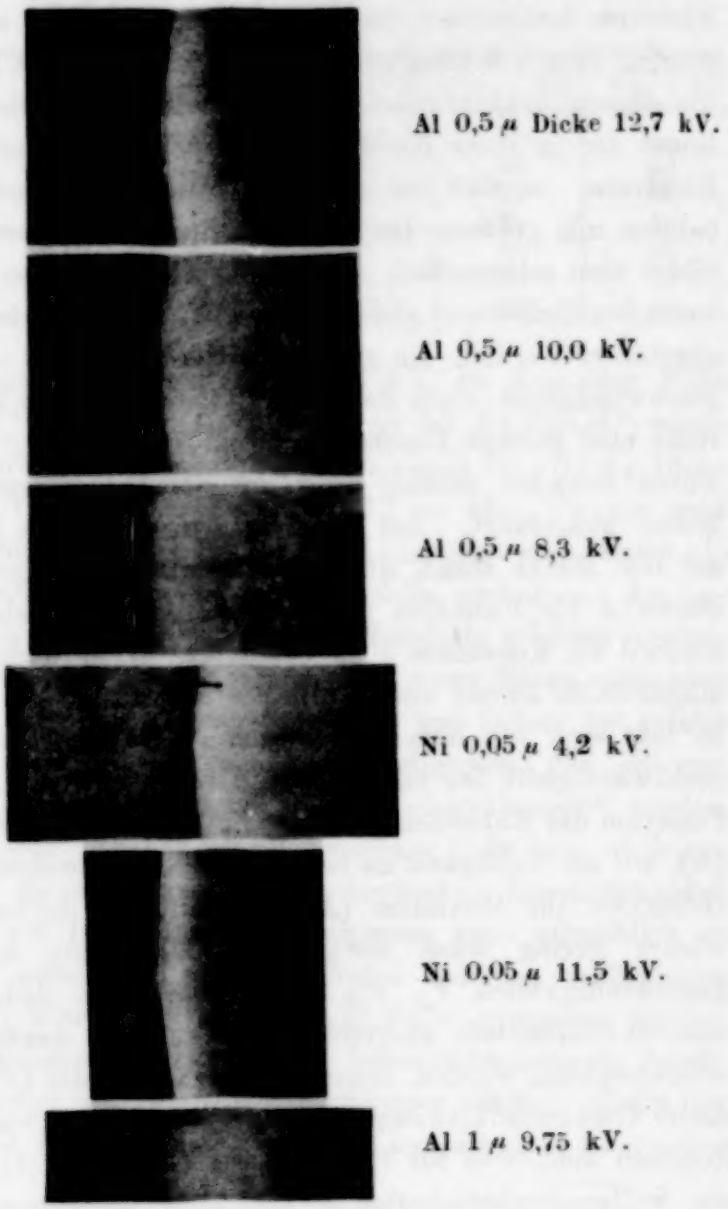


Fig. 2. Kathodenstrahlphotographien.

kommt ein je nach der verwandten Foliendicke und der angelegten Kathodenspannung verschieden großer dunkler Zwischenraum, an den sich das den hindurchgegangenen Strahlen entsprechende Band anschließt. Dieses zeigt einen mehr oder weniger deutlichen Anfang, die Intensität steigt dann zu einem Maximum auf, um wieder abzufallen und in einem

langen Schweif zu endigen. Das Band hat gegen den dunklen Zwischenraum hin eine gekrümmte Begrenzung und bedeckt der Höhe nach die ganze Platte; das rührt daher, daß die Elektronen vollständig diffus aus dem Metall austreten. Bei konstantem Magnetfeld kann sich nämlich ein Elektron bestimmter Geschwindigkeit entweder auf einer Kreisbahn bewegen, oder auf einer räumlichen Spirale, je nach seiner Anfangsrichtung, die diesen Schraubenbahnen entsprechenden Zylinderradien sind proportional der in ihrer Richtung liegenden Geschwindigkeitskomponente des Elektrons, so daß bei gleicher Gesamtgeschwindigkeit die Schraubenbahnen mit größerer Ganghöhe kleinere Radien besitzen. Die Anordnung bildet also astigmatisch ab, so daß alle von einem Punkte der Folie austretenden Elektronen gleicher Geschwindigkeit als leicht gekrümmter Strich abgebildet werden, die ganze Spaltlänge erzeugt so zu jeder Elektronengeschwindigkeit viele derartige Striche, die sich überlagern und so dem Bilde eine geringe Unschärfe geben. Die Messung der Geschwindigkeiten wurde zunächst mittels einer auf dem Fluoreszenzschirm angebrachten Marke ausgeführt. Zur Eichung wurde für den Primärstrahl, wenn er auf der Marke stand, die das Magnetfeld erzeugende elektrische Stromstärke J als Funktion der Kathodenspannung abgelesen und so experimentell die Konstante V^2/J bestimmt. Wenn dann durch Regulieren des Magnetfelds irgend eine Stelle des Bandes auf die Marke gebracht wird, so läßt sich aus dem abgelesenen J das zugehörige V, d. i. die Voltgeschwindigkeit der betreffenden Elektronen, berechnen. Es wurde so als Funktion der Kathodenspannung V_0, die Voltgeschwindigkeit des Punktes (N), wo die Helligkeit zu beginnen scheint, zweitens des Punktes, wo die Helligkeit ihr Maximum (M) erreicht und drittens, wo die Helligkeit wieder gering wird, festgestellt. Messungen der betreffenden Voltgeschwindigkeiten V_N, V_M, V_L, die an 0,5 μ dicken geschlagenen Aluminium-Blattmetall ausgeführt wurden, von denen einige in Tabelle 1 wiedergegeben wurden, lassen erkennen, daß die Differenzen der Quadrate dieser Geschwindigkeiten und des Quadrats der Primärgeschwindigkeit V_0 konstant sind, was für $V_0^2 - V_M^2$ der Gleichung (1) S. 532 entspricht, da die Voltgeschwindigkeiten V ihrerseits proportional dem Quadrat der linearen Geschwindigkeiten v sind. Die Einzelwerte für $V_0^2 - V_M^2$ und für $V_0^2 - V_L^2$ schwanken um 20 Proz., für $V_0^2 - V_N^2$ sogar noch mehr, das liegt wohl an der Schwierigkeit, auf diese wenig markanten Punkte einzustellen. Mittelwerte sehr vieler solcher Messungen an verschiedenen Stücken derartiger Folie ergaben $V_0^2 - V_N^2 = 12$: $V_0^2 - V_M^2 = 24$: $V_0^2 - V_L^2 = 48$.

Tabelle 1.

Kilovolt-Geschwindigkeiten des Primärstrahls V_0, des Bandanfangs V_N, des Maximums V_M, des Intensitätsabfalls im Bande V_L, gemessen bei 0,5 μ dicker Al-Folie am Fluoreszenzschirm. $V_0^2 - V_N^2$; $V_0^2 - V_M^2$; $V_0^2 - V_L^2$ sind im Bereich der Meßgenauigkeit konstant.

V_0	V_N	V_M	V_L	$V_0^2 - V_N^2$	$V_0^2 - V_M^2$	$V_0^2 - V_L^2$
6,6	5,65	4,8	3,75	12	20	—
7,75	7,0	5,9	4,3	11	25	42
8,65	8,2	7,1	5,7	8	24	43
9,15	8,6	7,8	5,9	10	23	49
10,4	9,75	9,15	8,0	13	24	44
11,55	11,15	10,45	9,5	9	24	43
12,65	[12,45]	11,75	10,6	(5)	22	48

Ähnliche Messungen zwischen 9 und 13 kV an doppelter Folie ($x = 1{,}0\ \mu$) ergaben $V_0^2 - V_N^2 = 24$, $V_0^2 - V_M^2 = 50$. An Nickel[1]) wurde so erhalten an drei übereinandergespannten Folien von je etwa 0,05 μ Dicke für $V_0^2 - V_N^2 = 11$, $V_0^2 - V_M^2 = 23$, $V_0^2 - V_L^2 = 46$. Daraus geht hervor, daß sich für Aluminium und Nickel die Konstanten a in Gleich. (1) etwa wie die spezifischen Gewichte dieser Metalle verhalten. An einfacher Folie 0,05 μ konnten keine eindeutigen Resultate erhalten werden. Die Messungen wurden nämlich jedesmal unsicher, wenn die zu messenden Punkte dem primären Streifen zu nahe rückten, was immer bei relativ dünnen Folien oder relativ hohen Primärgeschwindigkeiten der Fall war. Deshalb ist auch der letzte V_N-Wert in Tabelle 1 eingeklammert worden. Die V_L-Werte werden sehr unsicher bei relativ dicker Folie bzw. niedrigen Kathodenspannungen, da man dann keinen deutlichen Intensitätsabfall mehr erhält, sondern die Intensität vom Maximum ganz allmählich zu dem langen Schweif abfällt. Deshalb konnten bei den verfügbaren Spannungen keine V_L-Werte für doppelte Al-Folie gemessen werden. Bei wachsenden Spannungen jedoch wird das Intensitätsmaximum relativ zum Schweif immer höher, die Intensitätsabstufungen stärker, zuletzt fast sprungartig, so daß die Stellen N und L immer ausgeprägter zu werden scheinen.

In dem Bestreben, genauere Werte zu erhalten, wurden photographische Aufnahmen gemacht. Dies geschah in der Weise, daß zunächst die Kathode mit Hilfe des auf dem Fluoreszenzschirm sichtbaren Bildes justiert wurde, dann wurde Luft eingelassen, der Apparat geöffnet, eine

[1]) Für Überlassung von Ni-Folien bin ich Herrn Dr. C. Müller zu Dank verpflichtet.

Platte eingesetzt und wieder ausgepumpt. Erst nach mehrstündigem Auspumpen des Apparats unter Erwärmen auf etwa 30 bis 40° C war dann das Vakuum so gut, daß die Aufnahme gemacht werden konnte. Gewöhnliche photographische Platten erwiesen sich als ungeeignet[1]), da selbst nach Exposition von mehr als einer halben Stunde nur der Primärstreifen abgebildet war, dagegen zeigten Schumannplatten bei mittleren Kathodenspannungen und etwa 10^{-5} Amp. Kathodenstrom, schon nach etwa 1 Minute das Bild in allen Einzelheiten. Die so erhaltenen Bilder waren dünn, aber beim Versuch, die Expositionszeit zu verlängern, trat an den energiereicheren Teilen des Spektrums sehr schnell Solarisation ein. Figur 2 zeigt einige von den in dieser Weise erhaltenen Aufnahmen, die bei verschiedenen Kathodenspannungen mit 0,5 und 1 μ dicker Aluminium-, sowie an 0,05 μ dicken Nickelfolien erhalten wurden. Mit einem Hartmannschen Mikrophotometer wurden die Platten ausphotometriert, indem der Mittelwert genommen wurde aus den Kurven, die auf verschiedenen Wegen über die Platte erhalten werden. Wenn diese Wege senkrecht zu der gekrümmten Linie des Primärstreifens gewählt wurden, waren die Resultate nahezu identisch. Der Ort des Primärstreifens selbst wich gewöhnlich einige zehntel Millimeter von demjenigen Werte ab, der aus der während der Aufnahme gemessenen Kathodenspannung und Magnetfeldstromstärke berechnet wird; es wurde deshalb vor der Auswertung eine Parallelverschiebung aller Punkte vorgenommen, so daß der Primärstreifen auf die berechnete Stelle kam. Die direkte Berechnung der Kathodenstrahlgeschwindigkeit aus den geometrischen Orten auf der Platte wäre für homogene Felder möglich, Messungen mit Probespule und ballistischem Galvanometer ergaben aber, daß sich die Feldstärken an den einzelnen Orten vom Mittelwert bis zu 3 Proz. unterschieden. Deshalb wurden einige photographische Aufnahmen mit engen Blenden ohne Folie gemacht, und aus den 0,2 mm breiten Bildern des Streifens, die verschiedenen J und V entsprachen, und die trotz der Inhomogenität des Feldes auf den verschiedenen Stellen der Platte vollkommen scharf erschienen, wurde für die einzelnen Abstände l des Streifens vom inneren Ende der Platte eine Kurve $V/J^2 = f(l)$ durch direkte Messung von V, J, l ermittelt. Die mit Folien erhaltenen Aufnahmen werden dann

[1]) Wenn gewöhnliche Platten nach einem von Duclaux und Jeantet, Journ. d. phys. et le Radium (6) **2**, 156, 1921, angegebenen Verfahren in Schwefelsäure gebadet worden waren, wurden sie hinreichend empfindlich, um auch die hindurchgegangenen Strahlen sichtbar zu machen, derartige Platten wurden bei der Entwicklung immer ungleichmäßig und neigten zur Fleckenbildung.

ausgewertet, indem die für die gemessenen l-Werte aus der eben erwähnten Kurve erhaltenen V/J^2-Werte multipliziert werden mit dem Quadrat derjenigen Magnetfeldstromstärke, bei der die betreffende Aufnahme gemacht wurde. Als Funktion zu den so ermittelten Kilovoltgeschwindigkeiten sind in den Kurven Fig. 3 und 4 die Schwärzungen aufgetragen.

Um die wirklichen Geschwindigkeitsverteilungskurven zu erhalten, müßte jetzt noch bekannt sein die Schwärzung der Platte als Funktion der auftreffenden Elektronenmenge, der Elektronengeschwindigkeit und der Entwicklungszeit der Platte, ferner müßten Korrektionen angebracht werden für die an den verschiedenen Stellen der Platte verschiedene Divergenz der Strahlrichtung und Dispersion der Strahlgeschwindigkeit, denn die letzten beiden Effekte würden bewirken, daß bei gleichmäßiger

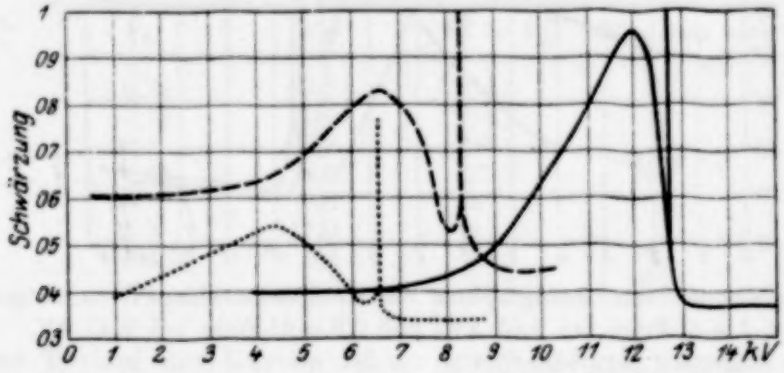


Fig. 3. Ausphotometrierte Photographien von Kathodenstrahlspektren, aufgenommen mit 0,5 μ-Al-Folie bei 12,7 —, 8,3 – – – und 6,55 . . . kV.

Energieverteilung nach größeren l-Werten hier geringere Energiedichten gemessen würden, dagegen müßte bei gleichmäßiger Bestrahlung die Schwärzung mit wachsendem l ansteigen, da mit l die Strahlgeschwindigkeit wächst. Rohe Vorversuche mit dem bisher benutzten Apparat (Fig 1) schienen zu zeigen, daß im Bereich von 5 bis 12 kV die Schwärzung zunächst proportional der Strahlendichte ansteigt, dann sehr bald einen Sättigungswert erreicht, bei dessen Überschreitung schnell Polarisation eintritt. Komplikationen treten dadurch ein, daß von stark geschwärzten Stellen kleine Büschelentladungen ausgehen können, die die Nachbarstellen affizieren. Mit der Kathodenspannung wächst die Schwärzung, das Wachsen scheint geringer als proportional mit der Voltgeschwindigkeit der auffallenden Strahlen zu sein. Diese Versuche sind deshalb sehr unsicher, weil man ohne Folie nicht genügend geringe Intensität erreichen kann und sich infolgedessen dicht beim Sättigungswert der Schwärzung befindet. Denn für den geringsten gut meßbaren Kathodenstrom (dieser

wurde von einem zwischen der Kathodenheizbatterie und dem negativen Pol der Hochspannungsbatterie liegenden Drehspulgalvanometer angezeigt) ist eine Grenze gesetzt durch die Größe des durch Isolations- und Sprühverluste hervorgerufenen Stromes, der etwa 10^{-6} Amp. betrug und mit der Spannung sehr stark anstieg. Wenn durch Aluminiumdiaphragmen, die durch Walzen von Al-Blech zwischen Schmirgelpapier hergestellt waren, die Elektronenzahl verringert, durch schnelles Vorbeischrauben der Kathode am Spalt vorüber die Expositionszeit herabgesetzt war, bekam man Schwärzungen, die dicht vor der Sättigung lagen, wenn dagegen keine dieser Vorsichtsmaßregeln angewendet wurden, erhielt man schon nach

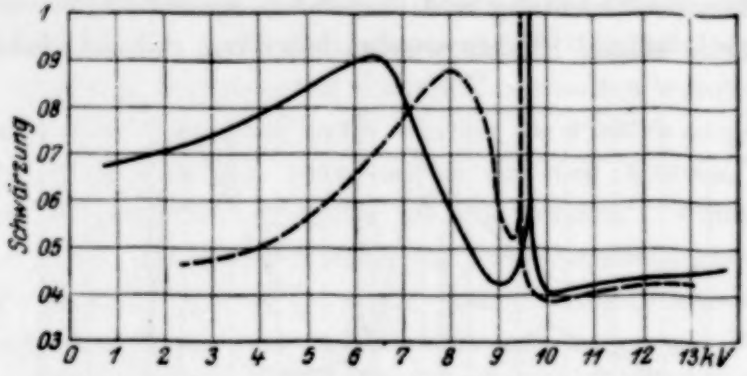


Fig. 4. Ausphotometrierte Photographien von Kathodenstrahlspektren, aufgenommen mit 1 μ-Al-Folie bei 9,65 kV; mit 0,5 μ-Al-Folie bei 9,45 kV.

1 Sek. Expositionszeit Polarisation. Es sollen später Versuche gemacht werden mit elektrometrischer Kontrolle der auf die Platte auftreffenden Elektronen.

Die Kurven (Fig. 3 und 4) geben also nur näherungsweise das Bild der wahren Geschwindigkeitsverteilung wieder, da aber die Maxima deutlich sind, wird die ihnen entsprechende Geschwindigkeit von der wirklichen häufigsten Geschwindigkeit wenig abweichen. Tabelle 2 zeigt von den Aufnahmen, die mit Al-Folie gemacht wurden, die Primärgeschwindigkeit V_0 und die häufigste Geschwindigkeit der durchgegangenen Elektronen V_M. Bei Betrachtung der Differenz $V_0^2 - V_M^2$ bemerkt man ein geringes Wachsen mit steigender Primärgeschwindigkeit. Diese Zunahme liegt dicht an der Grenze der Meßgenauigkeit, ob sie innerhalb des Einflusses der nicht angebrachten Korrektionen liegt, kann noch nicht entschieden werden[1]). Bei Verwendung von zwei Folien übereinander, verdoppelt sich die Differenz $V_0^2 - V_M^2$. An der mit 12,7 kV gemachten

[1]) Die Verschiedenheit der S. 532 besprochenen Resultate Whiddingtons und Terrills scheint ebenfalls für ein Wachsen von a mit V_0 zu sprechen.

Aufnahme bestätigt sich die schon am Fluoreszenzschirm gemachte Beobachtung, daß jene Differenzen kleiner werden, immer wenn das Bild des beobachteten Strahls sich dem Primärstrahl zu sehr nähert. Abgesehen von dieser Erscheinung aber muß $V_0^2 - V_M^2$ als ziemlich konstant betrachtet werden, und als Mittelwert für den beobachteten Bereich ergibt sich $\frac{V_0^2 - V_M^2}{x} = 5{,}1 \cdot 10^5 \frac{k\,\text{Volt}^2}{\text{cm}}$ oder, wenn man auf lineare Geschwindigkeitsangabe in cm/sec übergeht, ergibt sich als Konstante in der Thomson-Bohrschen Beziehung (1) $a = 6{,}4 \cdot 10^{42}$.

Tabelle 2.

Aus den photographischen Aufnahmen ermittelte primäre (V_0) und häufigste (V_M) Geschwindigkeit.

V_0	V_M	$V_0^2 - V_M^2$	Dicke x der Folie
6,55	4,3	24,4	0,5 μ
7,75	5,95	24,7	
8,3	6,6	25,3	
9,45	8,0	25,3	
10	8,6	26,0	
12,7	12,0	[17,3]	
9,65	6,4	52,2	1,0 μ
12,1	9,7	52,3	

Der Verlauf der Kurven ist ein gleichmäßiger, nirgends treten Unstetigkeiten auf, so daß man annehmen muß, daß die Kathodenstrahlen sehr selten ihre Energieverluste erleiden beim Herausschlagen eines Elektrons aus einem der inneren atomaren Energieniveaus. Annähernd ist die Kurvenbreite dadurch gegeben, daß die Abszissen der halben maximalen Ordinatenhöhe ungefähr die Gleichung (1) befriedigen, wenn man statt a den Wert $a/2$ bzw. $2a$ einsetzt. Einen Anspruch auf Genauigkeit hat die letztere Beziehung aber nicht, jedenfalls konnten die auf dem Fluoreszenzschirm erkennbaren Stellen N und L auf den Photographien nicht als deutlich definierbare Punkte erkannt werden.

Einige an 0,05 μ dicken Nickelfolien gewonnene Aufnahmen wurden ebenfalls ausphotometriert, hier lag das Maximum der hindurchgegangenen Strahlen immer derartig dicht am Primärstreifen, daß eine deutliche Unterscheidung beider Stellen kaum möglich war. Zu kleineren Geschwindigkeiten hin fällt die Intensität steil, aber kontinuierlich ab. Eine Bestimmung der Konstanten a mit mehreren übereinandergelegten Folien wurde photographisch nicht ausgeführt, denn da die Dickenbestimmung bei den nur in sehr kleinen Stücken vorhandenen äußerst

dünnen Folien ungenau ist, genügte zur Berechnung der mit drei Folien am Fluoreszenzschirm ermittelte Wert, welcher ergibt $a = 19 \cdot 10^{42}$ CGS. Versuche mit Gold- und Silberfolie führten zu keinen Resultaten, da diese Folien sofort nach dem Einsetzen der Strahlung vernichtet wurden.

Zusammenfassung.

1. Elektronen von ursprünglich homogener Geschwindigkeit zeigen nach dem Durchgang durch Metallfolien eine Geschwindigkeitsverteilung.

2. Die Breite dieser Geschwindigkeitsverteilung wächst mit der Foliendicke und dem spezifischen Gewicht der Folie, sie nimmt sehr schnell ab mit wachsender Primärgeschwindigkeit.

3. Die häufigste Geschwindigkeit v_H der hindurchgegangenen Strahlen ist mit der primären Geschwindigkeit v_0 und der Foliendicke x durch die Beziehung $v_0^4 - v_H^4 = a x$ verknüpft, wo a in erster Annäherung eine Konstante bedeutet (mit wachsendem v_0 findet wahrscheinlich ein geringes Zunehmen von a statt).

4. In dem untersuchten Bereich der Geschwindigkeiten ($4{,}5 < v_0 < 6{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec) wird für a der Mittelwert $6{,}4 \cdot 10^{42}$ für Aluminium, $19 \cdot 10^{42}$ für Nickel gefunden.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Würzburger Universität auf Anregung von Herrn Professor Wagner ausgeführt. Für seine Unterstützung sowie für die Überlassung der ihm von der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für Physik und der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellten Hochspannungsbatterie bin ich ihm zu Dank verpflichtet. Herrn Professor Harms möchte ich für wertvolle Ratschläge bestens danken.

Würzburg, im August 1925.

Bemerkung zu einer Arbeit von H. Schulz: Kalkspatlinsen als Polarisatoren[1]).

Von **Wilhelm Schütz** in Tübingen.

(Eingegangen am 7. September 1925.)

Die Stellungnahme des Herrn H. Schulz zu meiner Veröffentlichung[2]) in dieser Zeitschrift „Die Verwendung von Kalkspatlinsen als lichtstarke Polarisatoren", veranlaßt mich noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

1. Herr H. Schulz hält es für unzulässig, die Rubens-Woodsche Kombination als günstiger hinsichtlich der Abblendungsmöglichkeit zu bezeichnen.

Eine solche Behauptung ist von mir nirgends aufgestellt worden. Ich habe lediglich die Analogie mit der Rubens-Woodschen Methode erwähnt und die Methode der gekreuzten Kalkspatlinsen angegeben, um das Brennweitenverhältnis günstiger zu gestalten. Wenn Herr H. Schulz durch Kombination mit Glaslinsen dasselbe erreicht, so ist das eine neue Erkenntnis, die aber meine Veröffentlichung in keiner Weise trifft, zumal diese sich im wesentlichen auf die Verwendbarkeit der Kombination im Ultraviolett bezieht.

2. Herr H. Schulz bestreitet die Verwendbarkeit eines Systems gekreuzter Kalkspatlinsen für alle Wellenlängen wegen der großen sphärischen und chromatischen Fehler. Wenn es sich um quantitatives Arbeiten im gesamten von Kalkspat nicht absorbierten Wellenlängenbereich handelt, trifft dieses zu. Über die Schwierigkeit bei quantitativen Arbeiten fehlte dem Verf. aber durchaus nicht die Erkenntnis und er wies auf Grund dieser Erkenntnis in seiner Veröffentlichung auf die Möglichkeit hin, das Kalkspatlinsensystem in kleineren Bereichen zu korrigieren.

Aus der Arbeit des Herrn H. Schulz geht hervor, daß es inzwischen gelungen ist, dieser Schwierigkeiten auch für große Wellenbereiche Herr zu werden. Dies ist wiederum ein neuer sehr zu begrüßender Fortschritt der Firma C. P. Goerz A.-G. Optische Anstalt, Berlin, auf ihrem Spezialgebiet der Linsenkonstruktion. Den Vorwurf, die Schwierigkeiten nicht erkannt zu haben, trifft aber keineswegs den Verf.

---

[1]) H. Schulz, ZS. f. Phys. **33**, 183, 1925.

[2]) Wilh. Schütz, ebenda **32**, 502, 1925.

Somit sind nicht nur „die allgemeinen Ausführungen des Herrn Schütz hinsichtlich der Wertungsweise richtig", sondern auch die, welche sich auf die speziellen von ihm angegebenen und ausprobierten Anwendungen beziehen.

Ich lege Wert auf die Feststellung, daß ich mindestens gleichzeitig und sicher unabhängig die Verwendung von Kalkspatlinsen als lichtstarke Polarisatoren erkannt habe, insbesondere für lichtstarke Ultraviolett-Polarisatoren, und daß ich zuerst die Methode der „gekreuzten Kalkspatlinsen" zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit angegeben habe.

Damit betrachte ich die Angelegenheit von mir aus als erledigt!

Tübingen, Physik. Institut, 1. September 1925.

Berichtigung zu der Arbeit von A. Wintner: Störungstheorie und Perihelformel [1]).

Von **Aurel Wintner** in Budapest.

(Eingegangen am 7. September 1925.)

Es wird ein Fehler bemerkt, der weder in das Endresultat noch in die Rechnung eingeht.

Am Anfang des zitierten Aufsatzes steht ein Versehen. Die Gaußschen Komponenten S, T, W der relativistischen Störungskraft sind nämlich nicht mit Hilfe der Gleichungen (1) zu definieren, wie dort fälschlich angegeben, sondern folgendermaßen [2]): S fällt in die Verlängerung des Radiusvektors, T steht senkrecht auf S in der momentanen Schmiegungsebene der Bahnkurve, endlich W fällt in die momentane Binormale. Da die Bewegung eben ist, so ist also immer $W \equiv 0$. Nun hat man in dem von mir behandelten Falle auch im Sinne der Definition (1): $W \equiv 0$ [3]). Anderseits bedeutet S nach den beiden Definitionen die radiale Komponente. Somit sind die beiden Definitionen für alle drei Komponenten identisch, so daß das Versehen weder in das Endresultat noch in die Rechnung eingeht. Nur die (nicht benutzte) Bemerkung ist falsch, daß (8) nicht immer gilt, d. h. daß die Neigung und der Knoten von der Wahl des Achsenkreuzes abhängig sind; vielmehr gilt (8) immer, da $W \equiv 0$ immer gilt.

---

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 635—642, 1925.
[2]) Tisserand **1**, 431.
[3]) ZS. f. Phys. **33**, 638, Z. 12, v. o.

Zur Bemerkung von F. Twyman über meine Arbeit: „Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers".

Von **K. Butkow** in Leningrad.

(Eingegangen am 3. August 1925.)

In bezug auf den Aufsatz von F. Twyman[1]) halte ich es für notwendig folgendes festzustellen: wenn man auch vermuten dürfte, daß Twyman sein Interferometer auch für quantitative Aberrationsbestimmungen ausbilden könnte, so waren doch in der Literatur vor dem Erscheinen der Arbeit von J. W. Perry[2]) und mir[3]) keine Hinweise darauf zu finden; E. Waetzmann und E. Bratke[4]) haben gleichfalls die Twymansche Methode als eine qualitative bezeichnet.

Die quantitative Durcharbeitung der Twymanschen Methode wurde augenscheinlich zur selben Zeit von J. W. Perry und mir vorgenommen, wobei wir verschiedene Wege in der Behandlung des Themas einschlugen, indem ich die Interferenzbilder photographierte und ausmaß und auf sie die in einer früheren Arbeit[5]) von mir abgeleiteten Formeln zur Ausrechnung der „geometrischen" Aberrationen anwandte.

In Anbetracht des oben Ausgeführten glaube ich den 1. Punkt meiner Zusammenfassung folgendermaßen formulieren zu dürfen: „Es wurde eine neue quantitative Durcharbeitung der qualitativen Twymanschen Methode der Prüfung optischer Systeme auf photographisch-rechnerischem Wege gegeben".

---

[1]) Twyman, ZS. f. Phys, **33**, 840, 1925.
[2]) J. W. Perry, Trans. Opt. Soc. **25**, Nr. 3. 1923/24.
[3]) K. Butkow, ZS. f. Phys. **30**, 268—276, 1924.
[4]) E. Waetzmann und E. Bratke, Naturw. **12**, 225, 1923.
[5]) K. Butkow, ZS. f. Phys. **22**, 384, 1924.

Druckfehlerberichtigung

zu der Arbeit von N. v. Raschevsky: Der Thermioneneffekt vom Standpunkte der Phasenregel.

In Band 33, S. 611, ist in den drei letzten Formeln statt ϑ_5 zu setzen q_5.

Der normale Kathodenfall in Krypton und Xenon.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 5. September 1925.)

An Eisenkathoden wird ermittelt:

	Krypton	Xenon
Der normale Kathodenfall	215 Volt	306 Volt
Die normale Stromdichte bei 1 mm Druck .	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$ Amp.	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$ Amp.
Die normale Fallraumdicke bei 1 mm Druck	2,6 mm	2,3 mm

Ferner findet die Annahme, daß das Ionisierungsvermögen der Kationen an der Kathode mit zunehmendem Atomgewicht der Kationen abnimmt, eine Bestätigung.

Der Freundlichkeit der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A. G. verdanke ich die Überlassung von

9 ccm X mit 7 Proz. Kr

und 23 „ Kr „ 5 „ X.

In diesen beiden Gasproben wurden der normale Kathodenfall, die zugehörige Stromdichte und Fallraumdicke gemessen. Als Kathode diente in der Regel ein massiver Eisenzylinder von 2 cm Durchmesser und 3 cm Höhe, der vertikal verschiebbar über einer als Anode dienenden Eisenplatte von 2,5 cm Durchmesser und 0,1 cm Dicke in einem 3 cm weiten Glasrohr angeordnet war. Die Eisenkathode war bis auf die untere Stirnfläche mit Glimmer abgedeckt. Die Apparatur wurde nach gründlichem Evakuieren noch mit reinem Neon mehrere Tage lang vorgespült, bis der Kathodenfall auf den dem reinen Neon entsprechenden Wert von 153 Volt (an Fe) gesunken war. Darauf wurde wieder evakuiert und die betreffende Gasprobe eingefüllt. Die Gasdrucke lagen bei den Versuchen zwischen 30 und 0,5 mm. Eine Reinigung der Gase mit Hilfe einer Glimmentladung an einer Kaliumkathode war vorgesehen, erwies sich jedoch als überflüssig. Die Gase waren frei von mehratomigen Gasen. Der normale Kathodenfall wurde unter Vermeidung von Sonden als die Mindestspannung ermittelt, die bei Näherung von Anode und Kathode gemessen wurde. Bei der Messung der normalen Stromdichte und der Fallraumdicke wurde darauf geachtet, daß sich die Kathode nicht störend erwärmte.

Als Mittel aus einer größeren Anzahl von Messungen ergab sich folgendes:

1. Der normale Kathodenfall V_n.

a) Krypton:

Kathodenmetall	V_n	φ	C
Al	188 Volt	3,0 Volt	62,7
Fe	220 „	3,7 „	59,5
Pt	237 „	4,3 „	55,1
		Mittel:	59,1

φ ist die Ablösespannung der Elektronen, C die Konstante der Gleichung $V_n = C \cdot \varphi$.

b) Xenon:

V_n an Fe 300 Volt, $C = 81{,}1$.

2. Die normale Stromdichte j_n.

Die Gleichung $j_n = C \cdot p^2$ erwies sich als erfüllt. Bei einem Druck von 1 mm war an einer Eisenkathode

in Krypton $j_n = 4{,}3 \cdot 10^{-5}$ Amp.,
in Xenon $j_n = 1{,}6 \cdot 10^{-5}$ „

3. Die normale Fallraumdicke d.

Die Gleichung $p \cdot d = C$ war erfüllt.

Bei einem Druck von 1 mm war an einer Eisenkathode

in Krypton $d = 2{,}6$ mm,
in Xenon $d = 2{,}3$ „

Korrektur des normalen Kathodenfalls wegen der Verunreinigungen. Wie eingangs angegeben, enthielt nach Mitteilung der Linde A.-G. das Krypton 5 Proz. X und das Xenon 7 Proz. Kr. Da die beiden Gase Krypton und Xenon chemisch nicht miteinander reagieren und die Ionisierungsspannungen sowie die Fallraumdicken bei ihnen nur wenig verschieden sind, dürfte sich der Kathodenfall von Mischungen beider Gase aus dem Kathodenfall der reinen Komponenten und umgekehrt nach der einfachen arithmetischen Mischungsregel berechnen lassen. So ergibt sich an Fe

	V_n	C
Kr	215 Volt	58,1
X	306 „	82,7

Theoretisches. Hinsichtlich der Theorie des Kathodenfalls dürfte wohl allgemein anerkannt sein, daß der Kathodenfall mindestens so groß sein muß, daß die von einem Primärelektron insgesamt direkt und indirekt erzeugten Kationen bei ihrem Aufprall auf die Kathode im Durchschnitt

wieder ein Elektron ablösen. Die Kationen gewinnen aber die sie zur Elektronenabspaltung befähigende Energie ganz überwiegend auf den letzten wenigen freien Weglängen unmittelbar vor der Kathode. Also muß der Weglängengradient vor der Kathode um so größer sein, je geringer das Ionisierungsvermögen der in Frage stehenden Kationenart an der Kathode ist. In erster Annäherung läßt sich der Weglängengradient γ an der Kathode als das Doppelte des mittleren Weglängengradienten im Fallraum berechnen.

$$\gamma = \frac{2 \cdot V_n \cdot \lambda}{d_n},$$

λ = freie Weglänge der Atome.

Nun habe ich bereits früher darauf hingewiesen, daß theoretische wie experimentelle Gründe dafür vorliegen, daß das Ionisierungsvermögen eines Kations um so geringer oder die zur Ionisierung erforderliche Mindestenergie um so größer ist, je größer die Masse des Kations ist[1]).

Ist diese Annahme richtig, so muß der Weglängengradient des normalen Kathodenfalls an der Kathode um so größer sein, je größer das Atomgewicht des Kations ist, und diese Beziehung, die bei mehratomigen Gasen durch erhöhte Stoßverluste und Elektronenfang verwischt wird, muß bei den Edelgasen, bei denen diese Störungen wegfallen, besonders klar hervortreten. Die folgende Tabelle 1 gibt darüber Aufschluß:

Tabelle 1.

Gas	V_n an Fe Volt	d_n[2]) an Fe cm	λ (300° C; 1 mm) cm	γ Volt	Atomgewicht	j_n Amp.
He	161	1,9	$1{,}39 \cdot 10^{-2}$	2,65	4	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
Ne	153	0,80	0,974	3,73	20	2,0
Ar	166	0,38	0,518	4,57	40	15,5
Kr	215	0,26	0,377	6,24	82,9	4,3
X	306	0,23	0,271	7,21	130,2	1,6

Die nach der Tabelle 1 gezeichnete Fig. 1 zeigt, mit welcher Regelmäßigkeit der Weglängengradient γ des normalen Kathodenfalls an der Kathode mit dem Atomgewicht des Edelgases ansteigt. Es nimmt also in der Tat das Ionisierungsvermögen der Edelgaskationen mit zunehmendem Atomgewicht regelmäßig ab.

Die Kathodenfälle der drei meistbenutzten Edelgase He, Ne, Ar sind nur deshalb einander annähernd gleich, weil der Weglängengradient bei

[1]) Güntherschulze, ZS. f. Phys. **20**, 153, 1923.
[2]) Güntherschulze, ebenda **33**, 810, 1925.

ihnen durch die starke Abnahme von d_n auf den erforderlichen Betrag zu steigen vermag. d_n aber nimmt von He bis Ar stark ab, weil die Ionisierungsstoßausbeute der Elektronen von He bis Ar stark zunimmt.

Die normale Stromdichte steigt nach Tabelle 1 von He bis zu einem Maximum bei Ar stark an und fällt dann bis X fast ebenso stark wieder ab, ein Verhalten, das sich mit Hilfe von Raumladungsbetrachtungen unter Berücksichtigung des Verhältnisses vom Elektronenstrom zum Kationenstrom in den verschiedenen Edelgasen befriedigend erklären läßt.

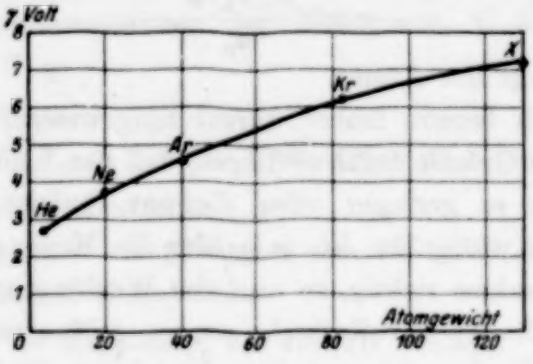


Fig. 1.

Im Hinblick auf Fig. 1 scheint es dringend erwünscht, den für viele Gebiete der Gasentladungen wichtigen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Kationen und ihrem Elektronenablösevermögen an der Kathode als Funktion der Kationenmasse und Kationenart direkt experimentell zu bestimmen. Die bisherigen Versuche in dieser Richtung haben zu erstaunlichen Abweichungen zwischen den verschiedenen Beobachtern geführt.

Zum Schluß möchte ich der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen für die Überlassung der seltenen Gase auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen.

Dissoziation und Fluoreszenz von Joddampf.

Von **E. G. Dymond**, zurzeit in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1925.)

Es werden Experimente und theoretische Überlegungen beschrieben, die dafür sprechen, daß bei Bestrahlung mit Licht, dessen Wellenlänge kürzer ist als 4995 Å und das in das kontinuierliche Absorptionsgebiet dieses Spektralbereichs hineinfällt, Jodmoleküle in ein normales und ein angeregtes Atom zerfallen. Ferner werden einige Resonanzfluoreszenzzüge des Jods beschrieben.

Eine Untersuchung der Absorptionsspektra der Halogene zeigt, daß die Struktur der hier auftretenden Absorptionsbanden eine Besonderheit gegenüber den im allgemeinen beobachteten Bandenspektren aufweist. Man findet nämlich, wie zuerst Pringsheim[1]) und ganz ausführlich Mecke[2]) gezeigt haben, daß sehr lange Bandenzüge auftreten, die sich bei nicht zu hoher Dispersion in eine große Zahl von Einzelbanden auflösen, deren Kanten an der kurzwelligen Seite jeder Bande liegen. Die nähere Untersuchung des Jods durch Mecke hat ergeben, daß hier mehrere Bandenzüge durcheinanderlaufen und daß es leicht gelingt, die Gesetzmäßigkeit des Kantenschemas jedes einzelnen dieser Bandenzüge festzustellen. Die Kanten jedes Zuges folgen im langwelligen Spektralbereich in angenähert äquidistantem Frequenzenabstand, rücken beim Übergehen zu kürzeren Wellenlängen näher zusammen und ergeben schließlich bei λ 4995 eine Konvergenzgrenze, von der aus das Spektrum vollkommen kontinuierlich sich nach kurzen Wellenlängen hin weiter erstreckt[3]). Wir haben hier eine so weitgehende Analogie zu der Konvergenzgrenze, die sich in den Serienspektren von Atomen findet, daß man zu der Vermutung gedrängt wird, daß auch für diese Bandenkonvergenz ein ähnlicher Prozeß die Ursache ist wie bei der Serienkonvergenz. Da die verschiedenen Banden der gleichen Kantenserie alle demselben Elektronenübergang zugehören, sich jedoch durch die verschiedene Zahl von Schwingungsquanten unterscheiden, so wird man versuchen mit der Annahme auszukommen, daß bei der Konvergenzstelle die Schwingungsenergie gerade den Wert erreicht, der zur Trennung der

---

[1]) P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **5**, 130, 1921.

[2]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1924.

[3]) Im ultravioletten Spektralgebiet treten Absorptionsspektra auf, die noch nicht eingehend untersucht sind, die aber vermutlich ebenfalls Bandenkonvergenzstellen mit anschließendem Kontinuum aufweisen.

beiden Atome des Moleküls ausreicht. Da wir ein homöopolares Molekül vor uns haben, so ist es bekanntlich nicht möglich, durch Lichtabsorption die Schwingungsenergie der Kerne gegeneinander zu vergrößern, ohne gleichzeitig einen Elektronenübergang in einen höheren Quantenzustand vorzunehmen. Der Energiebetrag, der also an der Bandenkonvergenzstelle durch Lichtabsorption dem Molekül zugeführt wird muß sich zusammensetzen aus dem Energiebetrage, der zur Elektronenanregung verbraucht wird, und demjenigen, der zur Dissoziation des Moleküls dient. Es ist daher verständlich, daß der Betrag des Wertes $h\nu$ bei λ 4995 Å, der in Volt ausgedrückt 2,5 Volt entspricht, die gewöhnliche thermische Dissoziationsarbeit des Jodmoleküls (in Volt ausgedrückt 1,4 Volt) übertrifft. Es entsteht jedoch die Frage, in welcher Weise die Überschußenergie von 1,1 Volt bei einem solchen Dissoziationsprozeß verwandt wird. Kommt es wirklich zu einer Dissoziation, dann muß die Überschußenergie ausgestrahlt werden oder in Translationsenergie der beiden sich trennenden Atome übergehen, oder die Trennung erfolgt nicht in zwei normale Atome, sondern in ein normales und ein angeregtes Atom. Es besteht jedoch auch die weitere Möglichkeit, daß eine wirkliche Dissoziation nicht eintritt, sondern daß das angeregte Molekül, das ebensoviel oder mehr Schwingungsenergie besitzt als zu seiner Dissoziation notwendig ist, durch Ausstrahlung in ein normal schwingendes unangeregtes Molekül übergeht. In diesem Fall würde durch Absorption von Licht, dessen Wellenlänge kurzwelliger ist als die Bandenkonvergenzgrenze, ein angeregtes Molekül entstehen, dessen Elektronensystem in einem der diskreten Quantenzustände sich befindet, während die Schwingungsenergie einen Wert besitzt, der einer kontinuierlichen Eolge unendlich benachbarter Zustände angehört. Ein solches Gebilde würde etwa einem Quasimolekül in der Bezeichnung von Born und Franck[1]) entsprechen. Ein Energiediagramm, in dem die Elektronenquantenzustände durch lange Striche und die Schwingungsquanten durch kürzere Striche bezeichnet sind, mag die beim Jod vorliegenden Verhältnisse, soweit sie aus Absorptionsspektren und den Rezonanzfluoreszenzspektren bekannt sind, etwas näher erläutern. Wir sehen, daß die Schwingungsquanten des nicht angeregten Moleküls angenähert doppelt so groß sind wie die Schwingungsquanten des mit rotgelbgrünem Licht angeregten Moleküls. Bei Anregung mit blaugrünem bis blauem Licht werden die Schwingungsquanten immer kleiner und sind von λ 4995 an Null geworden. Die hierdurch bewirkte konti-

[1]) M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

nuierliche Absorption erstreckt sich weit nach kurzen Wellenlängen hin und ist im blauvioletten Gebiet noch stärker als im rotgelbgrünen. Die stärkste Absorption liegt zwischen λ 5000 und λ 4750.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten, Dissoziation des Moleküls bzw. Restitution des Moleküls durch Ausstrahlung, läßt sich nun experimentell eine Entscheidung treffen, indem man untersucht, ob bei Belichtung mit Licht des Spektralbereiches, das kurzwelliger ist als 4995, in gleicher Weise eine Fluoreszenz zu erzielen ist wie bei Belichtung mit langwelligerem Licht. Die Versuchsanordnung war äußerst einfach. Joddampf von einem Dampfdruck von 0,15 mm, wie er dem Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur entspricht, wurde mit dem Licht von Lichtbogen bzw. Funkenlicht bestrahlt und die Fluoreszenz mit einem Spektrometer kleiner Dispersion und großer Lichtstärke untersucht. Es ergab sich, daß man mit einer großen Zahl von Spektrallinien, deren Wellenlänge länger ist als 4995, Resonanzspektra anregen konnte. Da eine Zahl von ihnen bisher nicht bekannt ist, und da sich merkwürdige Intensitätsbeziehungen in diesen Spektren ergeben haben, so sollen die hier erhaltenen Resultate weiter unten ausführlicher besprochen werden. Alle monochromatischen Anregungen mit Lichtsorten, deren Wellenlängen dem kontinuierlichen Absorptionsgebiet angehören, ergeben keine Spur von Fluoreszenz. Versucht wurde Belichtung mit der starken Cadmiumlinie λ 4800, mit der Zinkbogenlinie 4810, mit den Zinkfunkenlinien 4924 und 4912. Im Gegensatz hierzu gab z. B. die grüne Cadmiumlinie 5086, welche noch im diskontinuierlichen Spektralgebiet liegt, eine starke Fluoreszenz. Nachdem es nicht gelang, mit einzelnen Spektrallinien Fluoreszenz jenseits der Bandenkonvergenzgrenze zu erhalten, wurden Versuche gemacht mit schmalen kontinuierlichen Spektralbereichen. Dazu wurde ein Monochromator benutzt, der mit einer Apertur von 1 : 1,5 Spektralgebiete von 30 Å Breite auszublenden gestattete. Um eine möglichst große Empfindlichkeit des Nachweises des Fluoreszenzlichtes

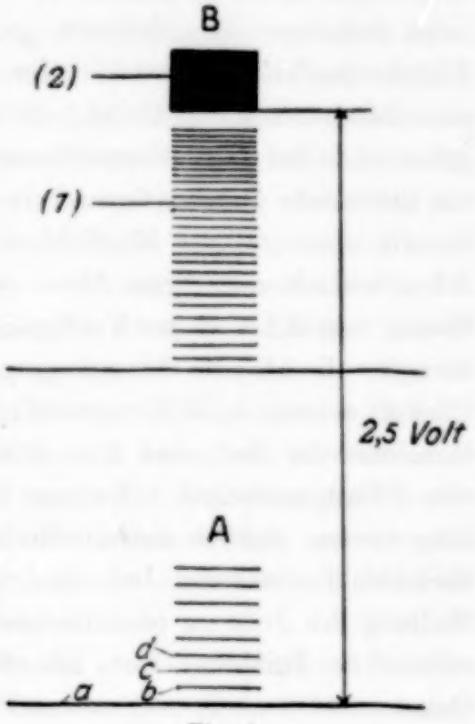


Fig. 1.

zu erhalten, wurde mit einem scharf definierten Bündel anregenden Lichtes gearbeitet, das unter strengster Vermeidung jeden Streulichtes direkt mit dem Auge von der Seite betrachtet wurde. Beobachtet wurde die Änderung der Intensität des Fluoreszenzlichtes bei Veränderung der Wellenlänge des anregenden Lichtes. Es ergab sich, daß das Fluoreszenzlicht plötzlich erlischt, wenn die Wellenlänge des erregenden Lichtes die Gegend λ 5000 Å nach kürzeren Wellenlängen hin überschreitet. Man wird daher zu dem Schlusse geführt, daß bei Belichtung mit diesen Lichtsorten keine Restitution des Moleküls durch Ausstrahlung, sondern eine Dissoziation stattfindet. Wir haben deshalb zu der Frage überzugehen, wie bei dem Dissoziationsprozeß der Überschuß der Energie über die thermische Dissoziationsarbeit verwendet wird. Das Wahrscheinlichste ist die obenerwähnte Möglichkeit, daß eine Trennung in ein normales Atom und ein angeregtes Atom erfolgt, wobei als Anregungsenergie der Betrag von 1,1 Volt zur Verfügung steht. Wenn diese Auffassung stimmt, so sollte die kleinste Anregungsspannung des Jodatoms 1,1 Volt betragen. Hiermit scheint in Widerspruch zu stehen, daß die langwelligste Absorptionslinie der Jodatome $\lambda = 2062$ Å ist[1]), was einer Anregungsspannung von 6 Volt entspricht. Turner und Compton[2]) haben jedoch darauf hingewiesen, daß es unwahrscheinlich ist, daß diese Spektrallinie vom normalen Zustand des Jods ausgeht. Darüber hinaus hat man aus der Stellung des Jods im periodischen System anzunehmen, daß der Normalzustand ein Dublett-p-Term ist. Er sollte ein p_2-Zustand mit der inneren Quantenzahl $j = 2$ sein, während der energetisch höher gelegene dazugehörige Zustand metastabil ist. Man kann[3]) aus der Aufspaltung der p-Terme des Neonions diejenige des Fluors und aus ihr die Aufspaltung der p-Terme des Jods mit einiger Genauigkeit abschätzen und erhält aus dieser Rechnung für den Wert $2p_2 - 2p_1$ den Betrag von 0,9 Volt. Dieser stimmt, innerhalb der Rechnungsgenauigkeit, so befriedigend mit dem Betrag 1,1 Volt überein, daß man zu der Vermutung geführt wird, daß beim Jodatom ein metastabiler Zustand im Abstand 1,1 Volt vom Normalzustand besteht, und daß in unserem Falle die Dissoziation in ein normales und ein metastabil angeregtes Jodatom erfolgt. Wie Franck näher ausgeführt hat, liegen auch bei Chlor und Brom die Verhältnisse

---

[1]) Oldenberg, ZS. f. Phys. **18**, 7, 1923; Füchtbauer, Waibel u. Holm, ebenda **29**, 367, 1924; Füchtbauer u. Holm, Phys. ZS. **26**, 345, 1925; Gerlach und Gromann, Naturwissenschaften **12**, 578, 1924.

[2]) Turner und Compton, Phys. Rev. **25**, 791, 1925.

[3]) Siehe Franck, Proc. der Faraday Soc. (erscheint demnächst).

anscheinend ähnlich. Weitere Anhaltspunkte für die Existenz dieses metastabilen Zustandes sind aus Resultaten von Smyth und Compton[1]) über die Ionisierungsspannungen des Jods zu entnehmen. Sie fanden drei kritische Ionisierungsstufen, bei 6,8 bis 8,0 und 9,4 Volt. Die erste wurde nur gefunden, wenn der Joddampf unter dem Einfluß der Strahlung der Quecksilberlampe zur starken Fluoreszenz angeregt wurde. Die zweite Stufe war in ihrer Stärke proportional dem Dissoziationsgrad des Jods, so daß sie als Ionisierungspannung des Jodatoms bezeichnet wird, während die dritte dem Molekül zugeschrieben wird. Smyth und Compton bringen das Auftreten der niedrigsten Ionisierungsspannung damit in Zusammenhang, daß das durch die grüne Quecksilberlinie angeregte Jodmolekül eine kleinere Ionisierungsspannung habe als das normale Jodmolekül. Wenn auch hieran nicht zu zweifeln ist, so ist es doch äußerst unwahrscheinlich, daß bei der kurzen Lebensdauer des Anregungszustandes des so angeregten Moleküls eine so merkliche Anzahl angeregter Moleküle gleichzeitig vorhanden ist, daß ihre Ionisierungstufe in den Kurven sich bemerkbar macht. Nehmen wir dagegen an, daß die blaue Quecksilberlinie hier die wirksame ist, indem sie normale und metastabile Jodatome schafft, so wird man eine Ionisierungsstufe, die 1,1 Volt unterhalb derjenigen der normalen Atome liegt, zu erwarten haben. Dieser Wert stimmt mit der gefundenen Differenz von 1,2 Volt innerhalb der Beobachtungsfehler überein.

Direkte Versuche, das Vorhandensein von Dissoziation bei Bestrahlung mit blauem Licht durch Druckänderungen nachzuweisen, haben bisher keinen Erfolg gehabt. Sie wurden ausgeführt mit einem Quarzfadenmanometer von Haber und Kerschbaum[2]) in der abgeänderten Form, wie sie Coehn und Jung[3]) beschrieben haben. Im Druckgebiet von 0,03 bis 0,001 mm konnte durch Beleuchten mit starkem Bogenlicht weder eine Drucksteigerung noch eine Druckabnahme beobachtet werden. Der Effekt hätte übrigens wohl nur merklich werden können, wenn Jodatome ähnlich den Wasserstoffatomen durch Adsorption an der Glaswand den sogenannten „Cleaning up effect" zeigten.

In Umkehrung einer Zerlegung von Jodmolekülen unter dem Einfluß von Licht in ein normales und ein metastabiles Atom sollte auch eine Vereinigung dieser Bestandteile unter Lichtemission möglich sein. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die schon lange bekannte und in ihrer

[1]) Smyth und Compton, Phys. Rev. **16**, 501, 1920.
[2]) F. Haber und Kerschbaum, ZS. f. Elektrochem. **20**, 296, 1914.
[3]) A. Coehn und G. Jung, ZS. f. phys. Chem. **110**, 705, 1925.

Deutung umstrittene Lichtemission[1]) des Jods bei Erhitzung auf Temperaturen oberhalb 550° C zum Teil Rekombinationsleuchten und zum Teil Temperaturleuchten ist. Eine genauere Untersuchung der Struktur des Spektrums bei möglichst tiefer Temperatur und Variation des Joddruckes sollte Aufschluß darüber geben können. Denn zur Anregung des Wiedervereinigungsspektrums bedarf man außer der vom Druck abhängigen Dissoziation nur einer Anregungsenergie von etwa 1 Volt, um Jodatome in den $2\,p_1$-Zustand zu heben, während zur Anregung der hauptsächlich im orangegefärbten Spektralbereich liegenden Emission durch Temperaturanregung eine Anregungsenergie von etwa 2 Volt gebraucht wird. Daher sollte bei tieferer Temperatur das Wiedervereinigungsspektrum überwiegen[2]). In der Struktur des Spektrums würde man dann verwischte Banden, dagegen bei Temperaturleuchten scharfe Banden erwarten. Die Angaben in der Literatur genügen nicht, um bestimmte Aussagen machen zu können, nur scheint gewiß, daß es sich bei Temperaturen zwischen 1200 und 2000° C um Temperaturleuchten handelt, da hier gut definierte Banden auftreten.

Vorläufige eigene Versuche haben (vielleicht wegen der schwachen Dispersion des zur Verfügung stehenden Spektrographen) keine Auflösung des Spektrums ergeben.

Intensitätsbeziehungen im Resonanzfluoreszenzspektrum des Jods. Bei den obenerwähnten Untersuchungen sind neben den schon bekannten Resonanzlinienzügen[3]), die durch die grüne und gelbe Quecksilberlinie hervorgerufen werden, noch drei weitere neue gefunden worden. Über ihr Auftreten soll berichtet werden, da zum Teil auffallende Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Resonanzserienlinien zueinander vorliegen. Wegen der Art der Entstehung eines Resonanzlinienspektrums mag auf die bekannte Deutung dieser Woodschen Beobachtungen verwiesen werden, die Lenz[4]) aus der Bandentheorie gegeben hat. Lenz[5]) hat auch in einer Theorie der Koppelung der Schwingungsquanten mit den Elektronenquantensprüngen nach dem Korrespondenzprinzip die un-

---

[1]) Die ältere Literatur siehe bei Konen, Wied. Ann. **65**, 254, 1898, die neuere Literatur bei Foote und Mohler, Origin. of Spectra 1922, S. 190.

[2]) Ein Wiedervereinigungsleuchten bei Vereinigung zweier normaler Jodatome ist natürlich nicht möglich, was auch im Einklang mit dem Nichtleuchten des Jods bei Temperaturen von 300 bis 400° C steht.

[3]) R. W. Wood, Phil. Mag. **35**, 253, 1918. Weitere Literatur siehe bei P. Pringsheim, Phosphoreszenz und Fluoreszenz. Berlin, Springer.

[4]) Lenz, Phys. ZS., **21**, 691, 1920.

[5]) Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.

regelmäßige Verteilung der Intensität in den Woodschen Resonanzlinienzügen verständlich machen können. Die hier neu beobachteten Resonanzlinienzüge sind durch Anregung mit der Cadmiumlinie $\lambda = 5086$, der Kupferlinie $\lambda = 5218$ und der Natriumlinie 5893 gewonnen worden. Die Spektren sind in der Fig. 2 wiedergegeben.

Im dritten Spektrogramm ist ferner eine Aufnahme der Resonanzlinienzüge, die durch die Quecksilberlinien 5461 und 5769 angeregt werden, wiedergegeben. In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen und die Intensitäten der verschiedenen Glieder dieser Resonanzlinienzüge angegeben. Die Wellenlängenmessungen sind wegen der kleinen Dispersion des Spektrographen und des relativ weiten Spalts nicht sehr genau. Sie genügen jedoch, um zu zeigen, daß die Frequenzdifferenz aufeinanderfolgender Glieder mit der von Wood beobachteten übereinstimmt. Die Intensitäten sind durch mikrophotometrische Messungen festgestellt worden. Wo eine Täuschung durch gestreutes Licht möglich war, wurden Korrekturen angebracht, die ermittelt wurden, indem Spektralphotographien mit ausgefrorenem Joddampf angefertigt wurden. In der Bezeichnung der Ordnungszahlen wurde in der üblichen Weise die erregende Linie mit Null bezeichnet und die langwelligeren Glieder mit positiven Zahlen, während diejenigen Linien, die kurzwelliger sind als die anregenden, die sogenannten antistokesschen Glieder, mit negativen Ordnungszahlen bezeichnet sind. Im Serienzug, der durch die Cadmiumlinie 5086 angeregt ist, fällt besonders auf, daß bis auf die Linie mit der Ordnungszahl 2 alle Linien mit einer geraden Ordnungszahl ausfallen bzw. äußerst schwach sind. In dem Serienzug, der durch die Kupferlinie 5218 angeregt ist, finden sich ähnliche, aber nicht so stark markierte regelmäßige Schwankungen zwischen der Intensität benachbarter Linien. Aber hier sind es gerade die Linien mit den ungeraden Ordnungszahlen, die schwach sind. Auch

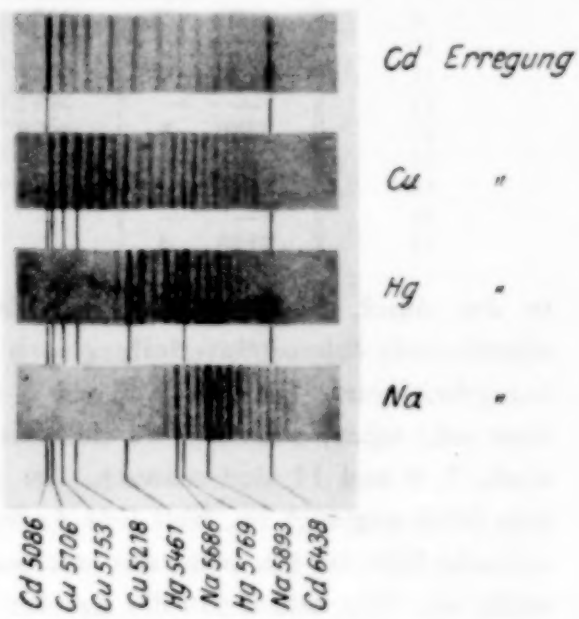


Fig. 2.

Erregende Linie Ordnungszahl	5086		5218		5461		5893	
— 5	—	—	—	—	—	—	—	0
4	—	—	—	—	—	—	5621	1
3	—	—	—	—	—	—	5686 [2])	9
2	—	—	—	—	5350	0	5749	10
— 1	5027	0	—	—	5405	2	5816	10
0	5086	15	5218	15	5461	15	5893	15
+ 1	5153	10	5278	6	5526 [1])	10	5972	8
2	5192	3	5338	10	5605	2	6046	7
3	5244	6	5393	4	5659 [1])	9	6126	4
4	—	—	5455	6	5726 [1])	4	6205	5
5	5353	8	5514	2	5795 [1])	4	6295	5
6	—	—	5577	5	5866 [1])	7	6462	2
7	5477	8	5636	2	5950	1	—	1
8	—	—	5703	4	6011 [1])	1	—	0
9	5602	5	5770	5	6095	0	—	0
10	5672	0	5846	5	6238 [1])	0	—	0
11	5725	0	5922	2	6316 [1])	0	—	0
12	—	—	5991	1	—	—	—	—
13	5850	1	6078	0	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—
15	6005	0	—	—	—	—	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—
17	6128	0	—	—	—	—	—	—

in der durch die Quecksilberlinie 5461 angeregten Serie ist diese alternierende Intensitätsverteilung noch angedeutet, wenn auch wesentlich unregelmäßiger. Die Linien 2 und 4 sind schwach, bei Anregung mit einer sehr scharfen Linie fehlt die Linie 2 vollkommen, 6, 8 und 10 sind stark, 7, 9 und 11 sind schwach. Im Serienzug, der durch die Natriumlinie 5893 angeregt ist, fehlt jede Andeutung dieser Intensitätsverteilung, vielmehr fällt die Intensität mit wachsender Ordnungszahl ziemlich regelmäßig ab. Wir sehen, daß die Art der Intensitätsverteilung im Spektrum sich systematisch und gleichmäßig verändert, wenn wir die Wellenlänge des erregenden Lichtes allmählich abnehmen lassen. Eine weitere Auffälligkeit, auf die schon Pringsheim hingewiesen hat, ist die, daß die Intensität der anregenden Linie auch im Fluoreszenzspektrum immer die größte ist. Inwieweit diese Intensitätsverteilungen durch die Theorie von Lenz wiedergegeben werden können, muß theoretischen Untersuchungen über dieses Gebiet vorbehalten bleiben.

Zusammenfassung. Es wurde gezeigt, daß die Fluoreszenz des Joddampfes plötzlich aufhört, wenn die Wellenlänge des erregenden Lichtes kurzwelliger wird als λ 4995 Å. Diese Grenze fällt mit dem

[1]) Nach den Messungen von Wood, Phil. Mag. **35**, 252, 1918.

[2]) Fällt mit dem Natriumdublett $2p - 4d$ zusammen.

Beginn eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums des Jods zusammen. Es wird die Anschauung entwickelt und begründet, daß bei Absorption von Licht, dessen Wellenlänge kürzer ist als λ 4995 Å, eine Dissoziation des Moleküls in ein normales und ein metastabiles Atom eintritt. Ferner werden drei neue Resonanzfluoreszenzzüge beschrieben und ihre Intensitätsbeziehungen erörtert.

Dem International Education Board habe ich meinen herzlichsten Dank zu sagen dafür, daß es mir den Aufenthalt in Göttingen ermöglichte. Für Anregung und Hilfe bei der Arbeit sowie für die Erlaubnis, in seinem Institut arbeiten zu können, bin ich Herrn Professor Franck vielen Dank schuldig.

II. Physikalisches Institut, September 1925.

Das Linien- und Bandenabsorptionsspektrum des Kupfers und seine Feinstrukturlinien.

Von **Hildegard Stücklen** in Zürich.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 14. August 1925.)

Teil 1. Mit Hilfe des Unterwasserfunkens wird das Absorptionsspektrum des Cu untersucht. Neben dem schon früher eingeordneten alkaliähnlichen Spektrum wird ein nicht alkaliähnliches nachgewiesen, dessen Grundlinien in Multiplettsysteme — allem Anschein nach in Quartettsysteme — eingeordnet werden können. Während das 4_1-Elektron das alkaliähnliche Spektrum hervorruft, wird als Erreger des zweiten Bogenspektrums ein 3_3-Elektron angesehen. — **Teil 2.** Trabanten, die an einer großen Anzahl von Cu-Bogenlinien auftreten, werden als Bandenansätze sehr instabiler Cu-Moleküle aufgefaßt. Es wird versucht, diese Auffassung auch für Trabanten an Linien anderer Metalle zu rechtfertigen. Im Cu-Spektrum stehen die Linien mit Trabanten in serienmäßigem Zusammenhang. — **Teil 3.** Bei $\lambda = 2240{,}69$ Å wird im Spektrum des Unterwasserfunkens eine Cu-Absorptionsbande gefunden. Sie wird ausgemessen und mit 58 bzw. 42 Gliedern in einen R- und P-Zweig aufgelöst. Aus dem berechneten Trägheitsmoment ergibt sich, daß es sich wahrscheinlich um eine Kupferhydridbande handelt.

Teil I. Die Absorptionslinien im Cu-Spektrum.

§ 1. Die spektroskopische Untersuchung der Alkalimetalle hat für die Bogenspektren dieser Elemente einheitlich ein Dublettsystem ergeben. Die Serienlinien sind bis zu relativ hoher Gliednummer bekannt, die Grenzen der Hauptserien und mit ihnen die Ionisierungsspannungen aus optischen Daten berechnet und durch elektrische Messungen gut bestätigt worden. Vom Standpunkt des Atommodells aus ist dieser Einheitlichkeit folgendermaßen Rechnung getragen: für alle Alkalien haben wir uns vorzustellen, daß beim sukzessiven Aufbau der Elektronenschalen die Edelgaskonfiguration mit den in der Atomnummer um eins kleineren Edelgasen vervollständigt ist und bei den Alkalien der Aufbau einer neuen Schale (der L-Schale beim Li bis zur P-Schale beim Cs) beginnt. So zeigen die Funkenspektren dieser Metalle, d. h. die Spektren der einfach ionisierten Atome, die komplizierte Struktur, die den Bogenspektren der Edelgase eigen ist, und wenn auch ihre Deutung erst in den ersten Anfängen gelungen ist, so wird doch durch die Untersuchung von Kalium[1]) und Rubidium[2]) der enge Zusammenhang der Funkenspektren dieser Metalle mit den Bogenspektren des Argons bzw. Kryptons gut bestätigt. —

[1]) W. Dahmen, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 19, 1925, und Knud Aage Niessen, Astrophys. Journ. **57**, 185, 1923.

[2]) H. Reichenheimer, Ann. d. Phys. **71**, 162, 1923.

Mit den Alkalien zusammen in der ersten Gruppe des periodischen Systems stehen nun die drei Elemente Cu, Ag und Au, die wie diese auch ein Dublettsystem im Bogenspektrum aufweisen. Betrachtet man aber die Werte der optischen Terme, die Grenzen der Hauptserien, Größe der Dublettaufspaltungen, das Abweichen der ersten Terme der Serien von denen der Wasserstoff-Balmerserie, so fällt ihre Sonderstellung in der Reihe der Alkalien auf den ersten Blick auf. Auch modellmäßig ist der Unterschied dieser Elemente von den übrigen der ersten Periode zu verstehen. Haben wir es bei den Alkalien mit dem Aufbau einer neuen Schale zu tun, in der die vorangehende in den Edelgasen vervollständigt, also sehr viel fester gebunden war als die neu entstehende, so hat sich vor den drei Elementen Cu, Ag und Au nur eine Zwischenschale ausgebildet. Für Kalium verteilen sich die 19 Elektronen nach Bohr auf die Schalen

	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1
mit der Besetzungszahl	2	4	4	4	4	0	1,

für Cu die 29 Elektronen auf die Schalen:

	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3	4_1
mit der Besetzungszahl	2	4	4	6	6	6	1.

Die Doppelwertigkeit des Kupfers im einwertigen Cupro- und zweiwertigen Cupriion, des Goldes im einwertigen Auro- und dreiwertigen Auriion zeigt an, wie leicht außer dem äußersten Valenzelektron (4_1 für Cu, 6_1 für Au) noch ein oder zwei Elektronen aus der nächst inneren Schale (3_3 bzw. 5_3) gelöst werden können. Es entsteht nun die Frage, um wieviel fester das vorletzte Elektron gebunden ist als das letzte. Ist die Bindungsenergie die gleiche oder fast die gleiche, so haben wir zwei Bogenspektren nebeneinander zu erwarten, ein wasserstoffähnliches, den Alkalispektren entsprechendes, wenn das äußerste Elektron zu Sprüngen angeregt wird, ein weit komplizierteres, nicht wasserstoffähnliches, wenn das Valenzelektron in seiner Bahn verharrt, hingegen das zuletzt gebundene der vorletzten Schale die Bogenlinien emittiert. Für Cu hätten wir für dieses Spektrum einige Ähnlichkeiten mit dem Ni-Spektrum zu erwarten, da die M-Schale im Ni ihre Vervollständigung gefunden hat.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, durch systematische Absorptionsmessungen zu untersuchen, ob für Cu zwei Bogenspektra nebeneinander bestehen.

§ 2. Bekannt ist, daß Cu-Dampf ein Absorptionsspektrum im Gebiet unterhalb 2500 Å besitzt, ein Spektrum, das also dem neutralen Atom

zuzuschreiben ist, und das sich nicht dem Dublettsystem einordnen läßt. Zwar fand Grotrian[1]) in Absorption nur die zwei Linien ($1s - 2p_{1,2}$), doch bei noch höherer Temperatur wiesen sowohl Shenstone[2]) als auch Zumstein[3]) eine Reihe weiterer Absorptionslinien nach. Shenstone zeigte außerdem, daß die gleichen Linien in Emission erschienen im Cu-Bogen, der mit nur 8 Volt brannte, wie auch bei Bombardement von Cu-Dampf mit Elektronen von 10 bis 15 Volt Geschwindigkeit. Wenn auch 10 bis 15 Volt oberhalb der Ionisationsspannung von Cu liegt (7,7 Volt ber. aus $1s = 62306\,\mathrm{cm}^{-1}$), so ist doch sein Schluß gerechtfertigt in Anbetracht des einheitlichen Resultates der drei verschiedenartigen Meßmethoden.

Die Methode, die den hier beschriebenen Versuchen zugrunde liegt, ist die des Funkens unter Wasser. Sie ist bei der Zusammenstellung der Resultate über das Cd-Absorptionsspektrum ausführlich beschrieben worden[4]), auch von Gerlach[5]) zur Messung von Absorptionslinien verschiedener Metalle benutzt worden. Kurz seien hier nur die Hauptpunkte noch einmal erwähnt: Ein hochfrequenter Schwingungskreis, bestehend aus zwei Batterien von Leidener Flaschen, Induktionsspulen, einer Luftfunkenstrecke und einer Funkenstrecke in Wasser, wird durch die Sekundärspule eines Transformators gespeist. Das Licht des Funkens unter Wasser (hier zwischen zwei Cu-Elektroden) fällt durch Quarzfenster und Quarzlinsen auf den Spalt eines Quarzspektrographen. Es kamen zwei verschiedene Spektrographen zur Anwendung, der Hilgersche mittlerer Größe mit einer Dispersion von 4,8 Å pro Millimeter bei 2240 Å und der große Hilgersche E I-Spektrograph mit einer Dispersion von 1,5 Å pro Millimeter im gleichen Wellenlängenbereich.

Das Spektrum zeigt auf kontinuierlichem Hintergrund eine Reihe von Emissions- und Absorptionslinien. Verringert man die Spannung des Funkenkreises durch Verkleinerung der Luftfunkenstrecke und die Selbstinduktion durch Ausschalten von Spulen, so wächst die Anzahl der Absorptionslinien auf Kosten der Emissionslinien. Für das Cd-Spektrum war gezeigt worden, wie bei großer Spannung und großer Selbstinduktion des Schwingungskreises nur das erste Glied der Hauptserie, die Resonanzlinie $1S - 2P$ in Absorption erscheint, und wie bei sukzessiver Ver-

---

[1]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **18**, 169, 1923.
[2]) A. G. Shenstone, Phil. Mag. **49**, 951, 1925.
[3]) Zumstein, Phys. Rev. **25**, 523, 1925.
[4]) H. Stücklen, ZS. f. Phys. **30**, 24, 1924.
[5]) W. Gerlach, Festschrift des Phys. Vereins in Frankfurt, 1924.

kleinerung der zwei Variablen die Hauptlinien des Funkendubletts, die zweite Resonanzlinie ($1S - 2p_2$), die Glieder der ersten und der zweiten Nebenserie und einige noch nicht eingeordnete Bogenlinien von Emission in Absorption umkehren. Auf Grund dieser Beobachtungen wurde geschlossen, daß auch für Cu die Reihenfolge des Auftretens von Absorptionslinien hindeuten muß auf die Reihenfolge der Anregungszustände des Atoms, d. h. daß die Linien, die stets in Absorption erscheinen, einem Elektronensprung entsprechen, der vom Grundniveau ausgeht, die Linien aber, die im Unterwasserfunken je nach den elektrischen Bedingungen des Schwingungskreises sowohl in Emission als auch in Absorption auftreten, den höheren Anregungsstufen zuzuschreiben sind.

Wir geben im folgenden eine Tabelle der gefundenen Absorptionslinien in der Reihenfolge ihres Erscheinens. Die Tabelle ist so geordnet, daß, wenn eine Klasse in Absorption auftritt, alle vorhergehenden auch in Absorption erscheinen, die nachfolgenden hingegen in Emission.

Die Werte der Wellenlängen sind den Tabellen von Kayser und Konen[1]) entnommen, die Identifikation der Linien erfolgte mit Hilfe eines Fe-Cd-Spektrums. Sämtliche Wellenlängen sind angegeben in internationalen Ångström-Einheiten und beziehen sich auf Messungen in Luft.

Tabelle 1.

Klasse I	2230,07; 2227,74; 2225,66; 2215,65; 2214,56; 2199,73; 2199,57; 2181,68; 2178,13; 2165,06
„ Ia	3273,98; 3247,55; 2263,09; 2244,24
„ II	2492,14; 2293,83
„ III	2441,62; 2192,24; 2618,38
„ IV	2369,88; 2303,11; 2246,98; 2242,60; 2218,08; 2210,24; 2189,60; 2175,01?; 2135,92?
„ V	2961,18; 2824,37; 2238,43; 2260,49?; 2236,22?

Klasse I: Diese Klasse enthält alle Linien, die stets, d h. unter allen angewandten Anregungsbedingungen als starke Absorptionslinien auftraten. Unterscheiden wir noch zwischen reiner Absorption (Typus A) und Selbstumkehr (Typus B), so waren alle diese Linien stets vom Typus A. Ihr Aussehen im Bogen und Funken in Luft und im Funken unter Wasser zeigt, daß wir es hier mit einer einheitlichen Gruppe zu tun haben. Die Linien 2199,73 und 2199,57 sind im Unterwasserspektrum nicht getrennt, doch ist im Bogen in Luft bei den Aufnahmen mit dem EI-Spektrographen die Doppellinie gut zu messen. Schon

[1]) H. Kayser und H. Konen, Handb. d. Spektroskopie, Bd. 7, 1. Lieferung. Leipzig 1924.

Shenstone (a. a. O.) hat das gefunden. Da in den Absorptionsaufnahmen die Linie 2199 nie an einer Seite einen dunklen Rand zeigte, was darauf hinweisen würde, daß nur eine Komponente der Hauptgruppe angehörte, so wurden beide der Klasse I zugeschrieben. Noch durch eine andere Eigenschaft zeichnet sich Klasse I vor allen übrigen Linien aus: bei einer sehr scharfen Aufnahme des Cu-Bogens in Luft, die Herr Prof. V. Henri mir aus seinem Plattenmaterial liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte, konnten in jeder dieser Linien, und zwar ausschließlich den Gliedern der Gruppe I zwei feine Absorptionsstreifen beobachtet werden. Da diese Aufspaltungen in den Tabellen von Kayser-Konen nicht angegeben sind, wurden sie unter dem Komparator gemessen. Es ergab sich:

Tabelle 2.

λ Å	Intensität nach Hasbach[1]) und Huppers im Bogen	ν_{vac} cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\Delta\lambda$ Å	λ Å	Intensität nach Hasbach[1]) und Huppers im Bogen	ν_{vac} cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\Delta\lambda$ Å
2230,07	$6R-1R$	44 827,77	1,8	0,09	2199,73	$6R-1R$	45 445,87	1,3	0,06
2227,74	$6R-2R$	44 874,65	1,8	0,09	2199,57		45 449,17	1,5	0,07
2225,66	$2R-1R$	44 916,57	1,8	0,09	2181,68	$1u-1R$	45 821,74	2,2	0,10
2215,65	$4R-1R$	45 119,63	1,6	0,08	2178,13	$-1R$	45 896,40	2,1	0,10
2214,56	$6R-1R$	45 141,83	1,8	0,09	2165,06	$1u-1$	46 173,38	1,7	0,08

Eine Deutung dieser Doppellinien zu geben, war bisher nicht möglich; die Aufspaltung ist jedenfalls viel zu groß, um auf die zwei Cu-Isotopen zu schließen.

Klasse Ia: Diese Gruppe ist von der Klasse I nur wenig unterschieden. Bei geeigneter Wahl von Spannung und Selbstinduktion des Schwingungskreises können die Linien den Typus B aufweisen, auch in Emission erscheinen, jedoch ist der Unterschied weit geringer als der der übrigen Klassen untereinander. Hier findet sich das Dublett der Cu-Hauptserie 3273,98 ($1s-2p_2$) und 3247,55 ($1s-2p_1$). Es ist bemerkenswert, daß dies Dublett nach der Hauptgruppe bei 2200 Å erscheint. Weder Gerlach noch Shenstone (a. a. O.) geben die beiden Linien in Absorption an, während sie bei Zumstein (a. a. O.) bei allmählicher Steigerung der Ofentemperatur als erstes Absorptionspaar auftreten. In Übereinstimmung mit Grotrian und Zumstein wird die kürzere Linie stets als die intensivere gefunden. Leider reicht das Spektrum des Unterwasserfunkens nicht bis 2000 Å, so daß über das zweite Dublett der Hauptserie bei 2225 Å und 2224 Å nichts ausgesagt werden kann.

[1]) Nach Kayser-Konen, a. a. O.

Klasse II bis V: Die Einordnung der Linien 2135,92 und 2175,01 aus Klasse IV ist nicht ganz sicher. Die Linien werden vom Wasser bereits stark absorbiert und sind weit schwächer sichtbar als die übrigen. Sie könnten einer der vorhergehenden Gruppen angehören. Das gleiche gilt von $\lambda = 2236{,}22$ Å und $\lambda = 2260{,}49$ Å, Linien, die äußerst schwach und nur bei ganz lange exponierten Aufnahmen zu sehen sind, dann aber in Absorption. In den Klassen II bis V treten nun Linien auf, die paarweise eine ausgesprochene Ähnlichkeit miteinander haben, und zwar im Bogen und Funken in Luft, ebenso wie im Unterwasserfunken. Sie sind gleichmäßig scharf oder verwaschen, werden gleichmäßig stärker oder schwächer bei verschiedenen Anregungsbedingungen, nur kann es sein, daß die intensiveren Linien eher als Absorptionslinien erscheinen. Es sind dies die Paare:

2492,14 — 2441,62, 2246,98 — 2242,60, 2218,08 — 2210,24,
2961,18 — 2824,37, 2369,88 — 2238,43.

Das letzte Paar ordnet Paschen dem Dublettsystem ein als $(X - 4f)$ und $(X - 5f)$, wo X ein noch unbekanntes Niveau darstellt[1]). Die übrigen hingegen haben keine Schwingungsdifferenzen, die einer bekannten aus dem Dublettsystem gleichkommt. Für alle Paare gilt, daß der größeren Wellenlänge auch die größere Intensität entspricht. Dies steht im Gegensatz zum Intensitätsverhältnis im ersten Paar der Dublett-Hauptserie; 3247,55 $(1s - 2p_1)$ ist intensiver als 3273,98 $(1s - 2p_2)$.

Um einen Vergleich der hier vorliegenden Messungen mit früheren Untersuchungen zu geben, führen wir in Tabelle 3 alle Linien an, die im Bereiche von 3500 Å bis 2000 Å absorbierten und im Cu-Bogen von 8 Volt oder durch Elektronenstoß zu Emission erregt wurden. Die Rubriken enthalten unter:

Sh.[2]) die Absorptionsmessungen von Shenstone.
Z.[2]) „ „ „ Zumstein.
G.[2]) „ „ „ Gerlach, *st.*: sehr stark, st.: stark, s.: schwach.
St.[2]) „ „ dieser Untersuchung mit Angabe der Klasse.
Sh. Bg.[2]) die Emissionsmessungen von Shenstone im Bogen von 8 Volt.
Sh. E.[2]) „ „ „ „ mit Elektronenstoßmethode.
Hb.[3]) „ „ „ Hasbach im Luftbogen mit Intensitätsangabe.
Hp.[3]) „ „ „ Huppers „ „ „ „
+ bedeutet, daß die Linie gesehen wurde.
Tr. Linien mit Trabanten, auf die in Teil II zurückgekommen wird.

---

[1]) Über eine mögliche Deutung des Termes X, als einer Bahn außerhalb der 6fach besetzten 3_3-Bahnen, und innerhalb der ebenfalls je 6fach besetzten 3_2- und 3_1-Bahnen vgl. N. Bohr, Ann. d. Phys. **41**, 1923, Anm. auf S. 268.

[2]) a. a. O.

[3]) Aus den Tabellen von Kayser-Konen.

Tabelle 3.

λ_{Luft}	Sh.	Z.	G.	St.	Sh. Bg.	Sh. E.	Hb.	Hp.	Bemerkungen
3273,98		+		Ia	20	+	10 *R*		$1s - 2p_2$
3247,55		+		Ia	20	+	10 *R*		$1s - 2p_1$
3208,24					1		4	3	Tr.
3194,10					1		6	5	Tr.
3156,62					0		3	2	Tr.
3093,99					2		6	2	Tr.
3073,80					1		4	3	Tr.
3063,42					5	+	6	5	Tr.
3036,10					5	+	6	5	Tr.
3010,84					2	+	5	4	Tr.
2998,38					1		2		Tr.
2997,36							4	5	Tr.
2961,18				V	5	+	6	10	Tr.
2882,94					4	+	4	4	Tr.
2824,37				V	4	+	8	6	Tr.
2766,39					4	+	8	6	$X - 3p_1$, $X - 3p_2$ von Sh. nicht angegeben
2618,38				III	5	+	10 *r*	10 *R*	
2492,14	+		st.	II	3	+	8	4 *R*	
2441,62	+		*st.*	III	2	+	6	4 *R*	
2392,63					1		8 *r*	5 *R*	
2369,88				IV			6	3	$X - 4f$. Tr.
2303,11			s.	IV			6	3	Tr. Ni-Linie 2303,03 davon getrennt
2293,83			s.	II	3		8 *R*	5 *R*	
2263,09				Ia	1		6 *R*	2 *R*	
2260,49				V?	0		4	1 *R*	sehr schwach, verdeckt, falls die Bande bei 2240 auftritt
2246,98			s.	IV			4	2 *R*	
2244,24	+	+	st.	Ia	1		2	1	
2242,60			s.	IV			4	2 *R*	
2238,43				V	1		2 *u*	2 *R*	$X - 5f$
2236,22				V?	0		1 *u*	1 *R*	
2230,07			*st.*	I	3	+	6 *R*	1 *R*	
2227,74			*st.*	I	2		6 *R*	2 *R*	
2225,66	+	+	*st.*	I	3	+	2 *R*	1 *R*	
2218,08			s.	IV			4	1 *R*	
2215,65				I	2		4 *R*	1 *R*	im Unterwasserfunken nicht gestört durch die starke Funkenlinie 2215,16
2214,56			st.	I	3		6 *R*	1 *R*	
2210,24			s.	IV			2	1	
2199,73			*st.*	I	2		6 *R*	1 *R*	
2199,57									
2192,24			s.	III			3	1 *R*	
2189,60			s.	IV			3	1 *R*	
2181,68		+	st.	I	4	+	1 *u*	1 *R*	Sh. gibt 2178,95 an, eine Linie, die stark im Lufttunken auftritt, aber gar nicht im Unterwasserfunken
2178,13		+	st.	I	4	+		1 *R*	
2175,01			s.	IV?					schwach
2171,75					0		1 *u*		
2169,49					0		2 *u*	1	
2165,06	+	+	s.	I	4	+	1 *u*	1	
2138,44					1		1 *u*	1	
2135,92			st.	IV?			2	1	schwach
2129,37			st.						
2125,98			st.				2	2	
2122,92			st.				2	1	
2024,33		+			1				$1s - 3p_1$

§ 3. Von den angeführten Absorptionslinien gehören sechs dem Dublettsystem an, die beiden ersten Linien der Hauptserie, $(1s - 2p_1)$, $(1s - 2p_2)$, die kurzwelligere Komponente des zweiten Dubletts dieser Serie $(1s - 3p_1)$ und drei Glieder der Serie mit dem nicht eingeordneten Anfangsterm X (wo $X = 49063{,}83\ \mathrm{cm}^{-1}$), nämlich $(X - 3p_1)$, $(X - 4f)$ und $(X - 5f)$. Ein Versuch, die große Anzahl der übrigen Linien einzuordnen, ist meines Wissens erst einmal gemacht worden. Shenstone versucht a. a. O. Linien aus dem gesamten Cu-Spektrum in ein Dublettsystem zu bringen, doch scheint der Versuch etwas gezwungen. Ausgehend von den bekannten Termen $1s$, X [md_2 bei ihm genannt][1]) kombiniert er eine Anzahl von Linien mit gleicher Schwingungsdifferenz als $1s - np_i$ bzw. $md_{12} - np_i$. Andere Gruppen kann er zusammenfassen als $md_{12} - A_i$; doch lassen weder die einzelnen Termwerte A_i noch die stark voneinander abweichenden Werte der np_i irgendwelche Serienbeziehungen erkennen, wie er es auch selbst in der Zusammenfassung der Arbeit angibt.

Auffallend ist die außerordentlich große Anzahl gleicher Schwingungsdifferenzen, die im gesamten Cu-Spektrum auftreten; Rydberg[2]) konnte u. a. Tripletts angeben, die sich siebenmal, und eine Reihe von Dubletts, die sich bis zu zehnmal wiederholen. Jedoch traten unter den hier verzeichneten Absorptionslinien außer den oben genannten Fällen bekannte Dublett-Schwingungdifferenzen in keinem Falle auf. Diese bemerkenswerte Konstanz von Schwingungsdifferenzen führt nun zu der Vermutung, daß große Teile des Cu-Spektrums in ein Multiplettsystem einzuordnen seien, und wenn die eingangs erwähnte Vorstellung richtig ist, muß man das auch erwarten. Es war oben ausgeführt, daß beim Dublettsystem das 4_1-Elektron zu Sprüngen angeregt wird, während für die Erregung der übrigen Linien ein 3_3-Elektron in Betracht kommt. Die oben beschriebenen Absorptionsversuche haben gezeigt, daß beide Spektren gleich leicht erzeugt werden, und gestützt auf die Messungen von Shenstone und Zumstein, die in hoch erhitztem Cu-Dampf Absorptionslinien finden, glauben wir uns berechtigt, zu schließen, daß alle[3]) oben angeführten Absorptionslinien dem neutralen, nicht ionisierten Atom zuzuschreiben sind, und zwar entsprechen die Glieder der Klasse I dem Übergang des Elektrons aus dem Grundniveau, also einer 3_3-Bahn,

[1]) Vgl. Anm. auf S. 567.

[2]) Rydberg, Astrophys. Journ. **6**, 239, 1897.

[3]) Auch die Glieder der höheren Klassen, da sie mit denen der niederen gleiche Schwingungsdifferenzen zeigen.

in die nächst höher gelegene Bahn. Inwieweit das 4_1-Elektron in seiner Bewegung durch die Sprünge des 3_3-Elektrons beeinflußt wird, läßt sich nicht sagen, jedenfalls ist es aber noch im Atom vorhanden[1]). Das Bogenliniensystem, das zu erwarten ist, muß, falls die Wechselwirkung zwischen 4_1- und 3_3-Elektron nicht zu groß ist, dem System nach eine gewisse Ähnlichkeit haben mit dem Bogenspektrum des vorhergehenden Elementes, in diesem Falle des Ni. — Wir weisen ausdrücklich auf den Unterschied mit dem Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatz hin.

Es wurde nun versucht, die Hauptlinien, d. h. die Linien der Klassen I und Ia in ein Multiplettsystem zu bringen. Wir finden:

I[2]).

	1	2	3	4
2	2263,09 (Ia) [371,90]	2244,24 (Ia) [575,02]	2215,65 (1)	
	44178,71 (2 *R*)	**44544,61** (1)	**45119,63** (1 *R*)	
		[330,04]	[329,54]	
3		2227,74 (1) [574,52]	2199,57 (1) [724,21]	2165,06 (1)
		44874,65 (2 *R*)	**45449,17** (1 *R*)	**46178,38** (1)
			[630,17]	[629,95]
4			2169,49 [723,99]	2135,92 1V(?)
			46079,34 (1)	**46808,33** (1)

Außer im Ultraviolett unter 2200 Å, wo eventuell wegen Intensitätsmangel schon wichtige Linien im Spektrum des Unterwasserfunkens fehlen, sind hier nur Linien der Klassen I und Ia verwandt.

Die Schwingungsdifferenzen der Horizontalreihe verhalten sich wie $100:155:195 \sim 2:3:4$, der Vertikalreihe wie $329:630 \sim 1:2$.

Es lassen sich nun eine ganze Reihe solcher Multipletts aufstellen, jedoch wird man eine Gewißheit über ihre Eindeutigkeit erst erhalten

---

[1]) Anm. bei der Korr. Leider erst nach Abschluß der Arbeit wurde mir die Untersuchung von H. N. Russell und K. A. Saunders (Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925) bekannt. Hierin wird für Ca, Sr und Ba nachgewiesen, wie bei der Entstehung einer großen Anzahl von Linien zwei Elektronen gleichzeitig mitwirken. Diese Linien haben dann abweichende Termwerte, aber Schwingungsdifferenzen, die identisch sind mit denen des Bogenliniensystems, dessen Entstehung nur ein Elektron bewirkt. Beim Cu liegen die Verhältnisse wesentlich anders, da die aus dem Dublettsystem bekannten Schwingungsdifferenzen im Multiplettsystem in keinem Fall auftreten. Wir müssen uns also vorstellen, daß das alkaliähnliche Dublettsystem vom 4_1-Elektron, das nicht alkaliähnliche Multiplettsystem hingegen vom 3_3-Elektron hervorgerufen wird. Die Beeinflussung des jeweils anderen Elektrons kann dabei nur eine untergeordnete Rolle spielen.

[2]) Klassenangabe und Intensitäten nach Huppers im Luftbogen sind in Klammer beigefügt.

können, wenn man außer den hier angeführten Absorptionslinien auch die Linien der höheren Anregungsstufen mit einordnet und die Kombinationen der einzelnen Niveaus untereinander verfolgen kann. Als Beispiel sei noch ein zweites mögliches Multiplett angeführt:

II.

	1		2		3		4
1	2330,07 (I)	[314,06]	2214,56 (I)				
	44827,77 (1 *R*)		**45141,83** (1 *R*)				
	[88,80]		[87,99]				
2	2225,66 (I)	[313,25]	2210,24 (IV)	[219,35]	2199,57 (I)		
	44916,57 (1 *R*)		**45229,82** (1)		**45449,17** (1 *R*)		
			[371,27]		[372,57]		
3			2192,24 (III)	[220,65]	2181,68 (I)	[74,66]	2178,13 (I)
			45601,09 (1 *R*)		**45821,74** (1 *R*)		**45896,40**
					[1125,51]		[1125,91]
4					2129,37 (st.) [1]	[75,06]	2125,98 (st.) [1]
					46947,25		**47022,31** (2)

Von den 12 Absorptionslinien der Klassen I und Ia sind 11 in diesen zwei Quartettsystemen eingeordnet (eine ist doppelt benutzt worden). Ob die Terme des ersten regelrecht oder verkehrt sind, läßt sich nicht entscheiden, beim zweiten kombiniert eine regelrechte Termfolge mit einer verkehrten. Wenn auch auf die Eindeutigkeit dieser Quartette, wie soeben betont, kein allzugroßer Wert gelegt werden soll, so scheint doch festzustehen, daß die Hauptabsorptionslinien des Cu Multiplettsystemen angehören [2]). Die Aufspaltungen sind stets sehr groß, wie wir es etwa vom Co [3]) her kennen, konstante Schwingungsdifferenzen betragen stets einige hundert bis über 1000 cm^{-1}.

Teil II. Linien mit Trabanten.

§ 4. Auf einigen sehr scharfen Aufnahmen des Cu-Bogens in Luft, Platten, die ich Herrn Prof. Henri verdanke, konnte an einer Reihe von Linien eine mehr oder weniger große Anzahl von Trabanten beobachtet werden. Das Aussehen solcher Linien ist folgendes: die Haupt-

[1]) Nicht mehr sichtbar bei dieser Untersuchung, aber noch als starke (st.) Absorptionslinie notiert im Unterwasserfunken bei Gerlach.

[2]) Anm. bei der Korr. Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien eine Untersuchung von F. Hund (ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925). Hier wird auf Grund theoretischer Überlegungen für das Cu-Bogenspektrum gefordert ein Dublett-*D*-Term als tiefster Term, darauf folgend Quartett- und Dubletterme. Das Auftreten von Quartett- und Dublettermen ist bei uns bestätigt worden, nur ist die Reihenfolge vertauscht, als tiefste Terme erscheinen uns die Quartetterme.

[3]) M. A. Catalán und K. Bechert, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925.

linie ist scharf. In einem kleinen Abstand nach beiden Seiten setzen eine Reihe feiner Linien an, anfangs mit schnell wachsender, dann mit langsam abnehmender Intensität. Das Aussehen der Trabanten ist jedoch zu beiden Seiten der Hauptlinie verschieden, intensiver nach der einen und mit größerer Aufspaltung, schwächer nach der anderen und enger beieinanderliegend.

Tabelle 4. Feinstrukturlinien im Cu-Spektrum.

λ Luft	Anzahl Trabanten	Intensität im 8 Volt-Bogen	Klasse	Termbezeichnung	Bemerkungen
5782,16	1			$X-2p_2$	nach Angaben von W. Hartmann. Diss. Halle, 1907
5700,25	1[1])			$X-2p_1$	
4651,13	$4r+6v$				
4275,13	$7r+6v$				
3720,77	$1r+1v$			$a_1\bar{f}_1$	
3457,86	$1r+1v$			$a_1 f_1$	
3307,95	$3r+3v$			$a_2\bar{f}_2$	gröbere Struktur, vielleicht Bande einer Cu-Verbindung
3279,82	$4r+3v$			$b_1\bar{f}_1$	
3208,24	$3r+5v$	1		$c_1 f_1$	
3194,10	$9r+5v$	1		$d_1\bar{f}_1$	
3156,62	$6r+4v$	0		$b_2 f_2$	schwache Linie
3093,99	$7r+1v$	2		$a_2 f_2$	
3073,80	$6r+3v$	1		$b_1 f_1$	
3063,42	$6r+5v$	5		$c_1\bar{f}_1$	
3036,10	$8r+6v$	5		$g_1 f_1$	Bandenstruktur mit sehr kleinem Linienabstand, weit nach Rot hin verfolgbar
3010,84	$6r+3v$	2		$c_1 f_1$	
2998,38	$1r+1v$	1		$d_1 f_1$	
2997,36	$6r+3v$			$h_1\bar{f}_1$	wie 3036,10 und 3010,84
2961,18		5	V	$b_2 f_2$	gröbere Struktur, vielleicht Bande einer Cu-Verbindung
2882,94	$3r+3v$	4		$e_1 f_1$	
2858,74	$1r+1v$			$g_1 f_1$	
2824,37	$6r+6v$	4	V	$h_1 f_1$	gröbere Struktur, vielleicht Bande einer Cu-Verbindung
2489,66	$3r+3v$			$a_3 f_3$	
2400,10	$3r+4v$			$b_3 f_3$	
2369,88	$6r+10v$		IV	$X-4f$	
2356,62	$8r+10v$			$a_3 f_3$	
2303,11	$3r+8v$		IV		Shenstone gibt 2293,83 an. Hier stört diese Linie die Zählung auf der violetten Seite
2294,35	$4r+2v$	(3)			
2276,24	$3r+6v$			$b_3 f_3$	
2228,84	$2r+2v$?				

[1]) $\lambda = 5700{,}25$ hat auf unseren Aufnahmen weit mehr Trabanten, doch konnten sie bei der kleinsten Dispersion des Spektralapparates in diesem Gebiet nicht mehr gezählt werden.

Tabelle 4 gibt die Linien des Cu-Spektrums an, bei denen eine solche Feinstruktur gesehen werden konnte, zusammen mit der Anzahl Trabanten, die nach rot (r) und nach violett (v) hin zu zählen waren. Die Größe der Aufspaltung ist bei den Trabanten fast aller Linien ziemlich konstant, nur an einigen Linien ist sie größer. Gleichzeitig mit den Linien wird ihre Klassenangabe notiert und die Intensität, mit der sie bei Shenstone im Cu-Bogen von 8 Volt erscheinen. Rubrik 5 wird später erklärt werden.

§ 5. Solche Trabanten an einzelnen Linien sind auch an anderen Metallen bekannt und teilweise mit großer Dispersion — Stufengitter, gekreuzten Gehrcke-Lummer-Platten — gemessen worden, so die Linien von Hg, Cd, Bi, Tl, von Fabry und Perot, Janicki, v. Baeyer, Gehrcke und v. Baeyer, Fürst Galitzin und anderen. Ein sehr ausführlicher Bericht von v. Baeyer im Jahrb. d. Radioakt. gibt die Resultate der Messungen bis 1910 wieder [1]). Wali Mohammad [2]) hat auch die Zeemaneffekte einzelner Trabanten der Cd-, Bi- und Tl-Linien gemessen und durchgehend eine recht komplizierte Zerlegung gefunden. Sehr genau sind kürzlich die Trabanten der Hg-Linie 2536,7 und der Bi-Linien 4722, 4108 und 4122 durch Nagaoka und Sugiura [3]) gemessen worden.

Nagaoka, Sugiura und Mishima haben später eine Erklärung für das Auftreten von Trabanten zu geben versucht [4]). Aus dem Atomkern glauben sie innerhalb der Elektronenschalen ein H-Proton gelöst und in quasielastischer Bindung mit dem Kernrest Schwingungen ausführen. Die Verschiebung $d\lambda$ eines Trabanten von der Hauptlinie λ ist dann gegeben durch

$$d\lambda = \frac{\lambda}{2} \cdot \left(\frac{1}{m_j} - \frac{1}{m_i}\right),$$

wo m_j und m_i die Massen der Metallatome bedeuten. Je einer Kombination der 6 Hg- oder 6 Bi-Isotopen wird ein Trabant zugeordnet. Diese Vorstellung scheint uns etwas gezwungen, die Rechnung ist in der kurzen Notiz nicht angeführt. Rechnet man in erster Näherung nach der Bohrschen Serienformel für das Linienspektrum

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{m_1}{m_1 + \mu} : \frac{m_2}{m_2 + \mu},$$

[1]) O. v. Baeyer, Jahrb. d. Radioakt. **6**, 50, 1909.
[2]) Ch. Wali-Mohammad, Ann. d. Phys. **39**, 225, 1912.
[3]) H. Nagaoka und J. Sugiura, Astrophys. Journ. **53**, 339, 1921.
[4]) H. Nagaoka, J. Sugiura und T. Mishima, Nature **113**, 459, 1924.

wo $m_{1,2}$ die Kernmassen der verschiedenen Isotopen und μ die Masse des Elektrons bedeuten, so erhält man:

$$\frac{d\nu}{\nu} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot \mu}{m_1 \cdot m_2};$$

für Hg eingesetzt

$$m_1 = 197 \quad \text{und} \quad m_2 = 204,$$

d. h. die größtmögliche Differenz ergibt das

$$\frac{d\nu}{\nu} = 1 \cdot 10^{-7},$$

und für $\lambda = 2536{,}7$ Å

$$d\nu \sim 4 \cdot 10^{-3}\,\text{cm}^{-1},$$

entsprechend $d\lambda = 3 \cdot 10^{-4}$ Å, während der Abstand der äußersten Hg-Trabanten etwa 0,2 Å beträgt.

Gegen die oben genannte Deutung spricht ferner der Befund an Cu und Ag, wo die Isotopenzahl nur 2 beträgt. An Ag waren auf Bogenaufnahmen in Luft deutlich Trabanten zu erkennen an den Linien:

2447,91	2506,66	2660,53
2473,94	2535,36	2721,79

und zwar etwa in gleicher Anzahl wie beim Cu.

Ohne die Schwierigkeit zu übersehen, die unsere Deutung in einem Punkte mit sich bringt, wollen wir versuchen, den Schluß zu rechtfertigen, die Trabanten aufzufassen als Molekülbanden, und zwar von sehr instabilen Molekülen.

1. Das Aussehen der Metallbanden stabiler Moleküle ist bekannt: an eine Nullinie, für die die Intensität 0 ist, schließt sich beiderseitig eine Reihe feiner Linien an, nach der einen Seite in stetig zunehmendem Abstand (*P*-Zweig), nach der anderen (*R*-Zweig) in kleinerem, bis zur Kante hin ständig abnehmendem, wo die Linienfolge mit wachsender Aufspaltung nach der Seite des *P*-Zweiges hin umbiegt. Die Intensität beider Äste wächst von der Nullinie an erst schnell, nimmt dann langsam wieder ab und ist oft für den *P*-Zweig größer als für den *R*-Zweig [1]). Für Banden sehr instabiler Moleküle kommt es vor, daß die Intensität beider Zweige nach Erreichen des Maximums so schnell abnimmt, daß der *R*-Zweig nicht einmal bis zur Kante verfolgt werden kann. Man sieht in diesem Fall nur auf jeder Seite der Nullinie eine Reihe feiner Linien mit verschieden großem Abstand auf der roten und der violetten Seite. Solche Banden sind bekannt, z. B. für He-Banden, kürzlich ist

[1]) Vgl. R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 179, 1923.

ein sehr schönes Beispiel mit auffallend schnellem Intensitätsabfall für CaH von Mulliken gefunden und beschrieben worden[1]).

2. Die Energie eines Moleküls setzt sich zusammen aus der Elektronenenergie E_e, der Energie der Atome gegeneinander E_a und der Rotationsenergie E_r. Wird eine Bande emittiert, so ändern sich alle drei Größen, im allgemeinen quantenhaft[2]). Wir erhalten also eine ausgestrahlte Energie

$$h\nu = (E_e - E_e') + (E_a - E_a') + (E_r - E_r').$$

Die Beträge $(E_e - E_e')$ sind weitaus die größten (einige 1000 cm^{-1}), die $(E_a - E_a')$ betragen einige hundert cm^{-1} und schließlich die $(E_r - E_r')$ einige cm^{-1}. Werden instabile Moleküle zu Absorption angeregt, so können sie keine große Schwingungsenergie aufnehmen, da sie dann dissoziieren, wir sehen also nur Banden, für die $(E_a - E_a') = 0$ ist. In diesem Falle kann $(E_e - E_e')$ für das Molekül sehr nahe gleich sein dem Betrag $(E_e - E_e')$ für das Atom, was aussagt, daß der Elektronensprung im Atom auch maßgebend ist für den Elektronensprung im Molekül. Die Bande rückt nahe an eine Linie des Atomspektrums heran. Beispiele hierfür sind die Quecksilberbande 2539, die nach Koernicke[3]) der Linie 2536,7 $(1S - 2p_3)$ zugeordnet wird, die Silberbande[4]), deren Nullinie bei 3367 nahe der Hauptlinie des Atomspektrums $(1s - 2p_3)$ $R = 3383{,}0$ liegt, das gleiche ist bekannt für Banden des Na, K, Zn, Cd und Ca[3]). Aus der Schwingungsdifferenz zwischen der Atomlinie und der Nullinie der Bande läßt sich ein Schluß ziehen auf die Affinität der zwei das Molekül bildenden Atome zueinander. Wollen wir nun die Trabanten einer Linie auffassen als Beginn von Banden instabiler Moleküle, so wird, und das ist die Schwierigkeit, die sich der Auffassung entgegenstellt, diese Affinität äußerst gering. Der in Frage kommende Abstand ist ein bis zwei Zehnerpotenzen kleiner, als es bisher an Banden beobachtet war, und die Atome wären demnach ganz bedeutend lockerer miteinander gebunden, als man es sonst kennt.

3. Aus dem Abstand der Bandenlinien nahe an der Nullinie läßt sich in erster Näherung ein Schluß auf das Trägheitsmoment des die Bande emittierenden Moleküls ziehen. Es ist

$$J = \frac{h}{4\pi^2 c} \cdot \frac{1}{\Delta\nu}.$$

---

[1]) Mulliken, Phys. Rev. **25**, 509, 1925.

[2]) Vgl. hierüber und über Ausnahmen von dieser Regel V. Henri und H. de Laszlo, Proc. Roy. Soc. **105**, 662, 1924.

[3]) E. Koernicke, ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.

[4]) E. Bengtsson und E. Svensson, C. R. **180**, 274, 1925.

Wir haben in Tab. 5 diesen Abstand an den Cu-Linien 2369,88 Å und 3010,84 Å, ferner an den Trabanten der Silberlinie 2660,53 Å und der Fe-Linie 4055,05 Å gemessen. Da jedoch wegen des zu kleinen Auflösungsvermögens diese Angaben nicht sehr genau ausfallen können, mögen die mit weit größerer Dispersion gemessenen Trabanten einiger anderer Metallinien mit herangezogen werden. Aus den so berechneten Trägheitsmomenten wurden die mutmaßlichen Durchmesser der Moleküle unter der Annahme, daß zwei gleiche Atome das Molekül bilden, bestimmt. Dabei ist zu bemerken, daß Trägheitsmoment und Durchmesser einen Minimalwert darstellen, da die Trabanten nahe der Nullinie wegen zu geringer Intensität leicht der Messung verloren gehen. So findet man einige Male in der Literatur den Hinweis [1]), daß die Hauptlinie eine Häufung mehrerer Trabanten darstelle, die zu schwach waren, um bestimmt werden zu können, auch sieht man bei Vergleich der Meßresultate verschiedener Autoren an der gleichen Linie, daß die einen Trabanten in weit größerer Nähe der Hauptlinie notieren als andere, während der Abstand der Trabanten größerer Intensität innerhalb der Beobachtungsfehler in den einzelnen Meßreihen identisch ist.

Tabelle 5.

Metall	λ	Term	$\Delta\nu\,\mathrm{cm}^{-1}$	$J \cdot 10^{40}$	$m \cdot 10^{24}$	$2r$ Å	Bemerkungen
Cu . . .	2369,88	$X - 4f$	1,33	41,5	63 . 1,65	0,9	
Cu . . .	3010,84		1,30	42,5	63 . 1,65	0,9	
Ag . . .	2660,53		0,71	78	108 . 1,65	0,95	
Fe . . .	4055,05		0,13	79	55 . 1,65	1,3	
Hg . . .	2536,7	$1S - 2p_2$	0,16	346	200 . 1,65	1,45	[2])
Hg . . .	5789,7	$2P - 3d_3$	0,15	368	200 . 1,65	1,5	[3])
Hg . . .	5460,7	$2s - 2p_1$	0,10	550	200 . 1,65	1,8	[3])
Bi . . .	4722,19		0,10	550	209 . 1,65	1,8	[2])
Bi . . .	4308		0,10	550	209 . 1,65	1,8	[3])

Bedenkt man, daß die Werte von J und $2r$ untere Grenzen darstellen, so kommt man zu einer annehmbaren Größenordnung. Van Laar [4]) hat aus dem Werte der Konstanten b in der van der Waalsschen Gleichung den Atomdurchmesser des Hg-Atoms zu 3 Å, somit das Trägheitsmoment des Moleküls zu $1500 \cdot 10^{-40}$ berechnet, was nach der angewandten Methode eine obere Grenze darstellt.

[1]) Nach Nagaoka und Sugiura, a. a. O.
[2]) Nach Nagaoka und Sugiura, a. a. O.
[3]) Vgl. O. v. Baeyer, a. a. O.
[4]) J. J. van Laar, ZS. f. anorg. Chem. **104**, 81, 1918.

4. Bekannt ist, daß Trabanten an den einzelnen Linien nicht regelmäßig auftreten. Brennt der das Licht emittierende Bogen unter bestimmtem Druck, mit bestimmter Spannung, so treten Begleiter an einigen Spektrallinien mit großer Intensität auf, während unter anderen Versuchsbedingungen alle Linien einfach zu sein scheinen. So berichtet Kayser[1]), bei einer einzigen Aufnahme des Bleispektrums an einer Linie Trabanten in großer Anzahl gefunden zu haben, während er später diese Versuchsbedingungen nie reproduzieren konnte. Das gleiche gibt Rowland[1]) an. Auch Jewell[1]) findet im Bogenspektrum des Ca die Linien *H* und *K* nur dann von Trabanten begleitet, wenn der Ca-Dampf besonders dicht ist. — Bei uns waren trotz großer Zahl von Cu-Bogenaufnahmen Trabanten nur auf einigen wenigen Platten zu finden. Ebenfalls wechselt mit den Versuchsbedingungen ihre Intensität[2]). Im einzelnen sind die Bedingungen, unter denen Linien Begleiter haben, noch nicht untersucht, doch dürfte die beschriebene Inkonstanz ihre einfachste Erklärung finden, wenn wir annehmen, daß sie als Banden instabiler Moleküle aufzufassen sind. Wissen wir doch, wie stark das Auftreten einzelner Banden von Druck, Temperatur und elektrischen Versuchsbedingungen abhängig ist.

5. Die Untersuchung der Zeemaneffekte von Trabanten gibt kein eindeutiges Resultat. Wali-Mohammad[3]) hat die magnetische Zerlegung einiger Begleiter von Cd-, Tl- und Bi-Linien untersucht und gefunden, daß der Typus der Aufspaltung sehr kompliziert ist, weit komplizierter als der der Hauptlinien. Von Banden ist nun zwar bekannt, daß das Zeemanphänomen an ihren Linien sehr verwickelter Natur ist, doch läßt sich kein eindeutiger Schluß anf die Identität von Trabanten und Bandenlinien ziehen, solange Gesetzmäßigkeiten über den Zeemaneffekt von Banden nicht gefunden sind.

6. Es entsteht nun aber die Frage, warum einzelne Linien Bandenbildung zeigen und nicht irgendwelche anderen. Ist das Atom in bestimmten Anregungsstufen befähigt[4]), ein zweites Atom anzulagern, so können die einzelnen Atomlinien nicht unabhängig voneinander sein. Tabelle 6 zeigt, wie sich diese Annahme bestätigt.

---

[1]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 2, S. 353.

[2]) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, S. 172, Anm. 1.

[3]) Ch. Wali-Mohammad, Ann. d. Phys. **39**, 225, 1912.

[4]) Die Hg-Linie 2536,7 Å zeigt uns durch die Nähe der Bande 2539 Å, daß es Anregungsstufen des Atoms gibt, in denen es molekülbildend wirkt.

Tabelle 6.

	f_1		$\bar{f}_1$		f_2		$\bar{f}_2$
a_1	3 457,86		3 720,77	a_2	3 093,99		3 307,95
	28 911,51	(2042,93)	**26 868,58**		**32 311,65**	(2090,13)	**30 221,52**
	(3 612,63)		(3 612,25)		(1 449,09)		(1 448,91)
b_1	3 073,80		3 279,82	b_2	2 961,18		3 156,62
	32 524,14	(2043,31)	**30 480,83**		**33 760,74**	(2090,31)	**31 670,43**
	(679,59)		(679,97)				
c_1	3 010,84		3 208,24		f_3		$\bar{f}_3$
	33 203,73	(2042,93)	**31 160,80**	a_3	2 356,62		2 489,66
	(137,94)		(137,90)		**42 420,69**	(2266,66)	**40 154,03**
d_1	2 998,38		3 194,10		(1 497,90)		(1 498,23)
	33 341,67		**31 298,70**	b_3	2 276,24	(2266,33)	2 400,10
	(1 334,68)	(2042,97)	(1 334,97)		**43 918,59**		**41 652,26**
e_1	2 882,94		3 063,42				
	34 676,35		**32 633,67**			X	
	(293,95)	(2042,68)	(293,88)		$2p_2$	5782,16	
g_1	2 858,74		3 036,10		$2p_1$	5700,25	
	34 970,30		**32 927,55**		$4f$	2369,88	
	(425,42)	(2042,75)	(425,47)				
h_1	2 824,37		2 997,36				
	35 395,72	(2042,70)	**33 353,02**				

Die Tabelle 6 sagt aus, daß bis auf fünf sich alle Feinstrukturlinien einem Serienschema einfügen. Im Sinne unserer Annahme heißt das: in ganz bestimmten Anregungsstufen, gekennzeichnet durch die Niveaus $f\bar{f}$, ist das Cu-Atom besonders befähigt, andere Atome anzulagern. Daß die Niveaus — a bis h — untereinander zusammenhängen, ist weder notwendig noch wahrscheinlich. Auch das Niveau X, bekannt aus dem Dublettsystem, scheint Anlagerungen günstig zu sein, wenn auch an anderen Gliedern der X-Serie: $(X - 5f)$, $(X - 3p_{1,2})$ und $(X - 3d)$ keine Trabanten entdeckt werden konnten. Shenstone u. a. ordnete dem Niveau X ein zweites Niveau X_2 zu, wo $X_1 - X_2 = 2043\,\mathrm{cm}^{-1}$. Schließt man sich dieser Auffassung an, so ist $f_1 = X_1$ und $\bar{f}_1 = X_2$, und damit das Atom im Zustande X als besonders anlagerungsfähig ausgezeichnet.

An einigen Linien, 3307,95, 2961,18, 2824,37, war die Struktur der Trabanten etwas gröber, so daß man hier auf Banden von Cu-Verbindungen schließen muß, ob es sich um Hydride oder andere Zusammensetzungen handelt, mag dahingestellt bleiben. Hier war die Bandenstruktur relativ weit nach Rot hin verfolgbar, wenn auch die einzelnen Linien nicht mehr ausgezählt werden konnten. Sehr schön war eine reguläre Bandenstruktur an den Linien 3036,10, 3010,84 und 2997,36 nach Rot hin zu verfolgen, weit über die Grenze hinaus, wo die Tra-

banten abzählbar waren, hier aber mit der kleinen Aufspaltung, die den Trabanten der übrigen Linien eigen ist.

Nicht unerwähnt mag bleiben, daß Shenstone im Cu-Bogen von 8 Volt eine Reihe von Linien in Emission notiert, die auch unter den günstigsten Anregungsbedingungen im Unterwasserfunken nicht in Absorption erscheinen. Wie Tabelle 3 zeigt, sind es fast alles Linien mit Trabantenbildung. Da er jedoch die Absorptionslinien der höheren Anregungsstufen nicht notiert, so bleibt die Frage offen, warum gerade diese Glieder der $f\bar{f}$-Serie, zu deren Anregung sicher eine größere Energie erforderlich ist, im Cu-Bogen von so niederer Spannung, in Erscheinung treten.

Fassen wir noch einmal zusammen: Gegen die Annahme, die Trabanten einer Linie als Bandenansätze aufzufassen, die von sehr instabilen Molekülen ausgesandt werden, spricht die allzu große Nähe der Atomlinie. Gibt der Abstand Atomlinie—Nullinie der Bande einen Anhalt über die Stabilität der Moleküle, so lägen hier Moleküle vor, die weit instabiler wären als alle bisher bekannten. Für die Hypothese spricht der Intensitätsverlauf, der Abstand der Trabanten voneinander, der zu Trägheitsmomenten führt, die, für Atome verschiedensten Gewichtes (Fe $\sim$ 55 bis Bi $\sim$ 209) als untere Grenze aufgefaßt, die richtige Größenordnung besitzen, und sprechen schließlich die Serienzusammenhänge, die die Linien untereinander aufweisen.

Teil III. Die Absorptionsbande des Cu bei 2240 Å.

§ 6. Während im Spektrum des Unterwasserfunkens im allgemeinen nur die Wasserbanden bei 3063 und 2800 Å in Absorption auftreten, erhält man bei einer ganz bestimmten Größe von Selbstinduktion (eine Spule) und angelegter Spannung noch eine Cu-Bande bei 2240 Å, und zwar in Absorption. Sie ist außerordentlich empfindlich gegen Änderungen der elektrischen Anregungsbedingungen, schon das Einschalten einer zweiten Spule oder eine Verkleinerung der ersten genügt, um sie vollkommen zum Verschwinden zu bringen. Wir müssen sie aus Gründen, die wir später anführen werden, einem Kupferhydrid zuschreiben. Die Bande ist nach Rot abschattiert und etwa 30 Å weit gut verfolgbar. Wesentlich ist, daß sie in Absorption auftritt, was bisher an Metall- oder Metallhydridbanden noch nicht beobachtet war. Nur von den Quecksilberbanden bei 2539 und 1850 Å weiß man, daß sie absorbieren, jedoch ist die Bande bei 2539 Å noch nicht aufgelöst und die Existenz der Bande 1850 Å noch nicht ganz sichergestellt. Die Abschattierung nach

Rot steht in guter Übereinstimmung mit allen Metall- und Metallhydridbanden aus der ersten Gruppe des periodischen Systems, die bisher bekannt sind. Es sind dies:

4 Banden von Na_2 [1]),		10 Banden von CuH [2])[3]),	
2 „ „ K_2 [1]),		2 „ „ AgH [4]),	
2 „ „ NaK [1]),		6 „ „ AuH [5]).	

Die entsprechenden Banden von der zweiten Gruppe scheinen durchgehend nach Violett abschattiert zu sein. Gemessen wurden [6])

2 Banden von MgH,	2 Banden von CdH,
2 „ „ ZnH,	6 „ „ HgH.

Im gleichen Sinne verläuft die Hg-Bande 2539, die nach Koernicke [7]) dem Hg_2 zuzuschreiben ist, während die einzige Ausnahme die auch sonst sehr merkwürdige, schon nach wenigen Gliedern abbrechende CaH-Bande [8]) bildet.

Während im allgemeinen bei Metallen Emissionsbanden gruppenweise auftreten, den aufeinanderfolgenden Schwingungsquanten entsprechend, tritt für Cu bei 2240 Å nur ein einziges Glied der Gruppe auf. Es mag sein, daß hier in Absorption die Intensitätsverhältnisse anders liegen, so daß das erste Glied ganz erheblich stärker ist als die anderen und darum als einziges wahrgenommen werden kann. Möglich auch, daß die Gruppe nur aus einem Glied besteht, wie etwa bei der CaH-Bande.

Wir haben die Bande ausgemessen und sie in ihre Zweige aufgelöst. Die einzelnen Linien sind gut voneinander getrennt, jedoch besonders für die höheren Laufzahlen breit, so daß hier die Genauigkeit nicht mehr als etwa $\pm 1\,\mathrm{cm}^{-1}$ beträgt. Dies wird damit zusammenhängen, daß der Entstehungsort der Moleküle in der Aureole des Unterwasserfunkens sich unter hohem Druck (vor allem von Wasserdampf) befindet. Die Kante war scharf zu sehen, die Nullinie schwach zu erkennen.

Frerichs hat die sieben CuH-Banden, die er zwischen $\lambda = 4380$ Å und $\lambda = 4280$ Å gemessen hat, nach einer vierkonstantigen Formel eingeordnet von der Form:

$$\nu = A \pm B\,(m - \tfrac{1}{2}) + C\,(m - \tfrac{1}{2})^2 \pm D\,(m - \tfrac{1}{2})^3 + E\,.\,(m - \tfrac{1}{2})^4$$

---

[1]) H. G. Smith, Proc. Roy. Soc. **106**, 400, 1924.
[2]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **20**, 170, 1923.
[3]) E. Bengtsson, ebenda **20**, 229, 1923.
[4]) E. Bengtsson und E. Svensson, C. R. **180**, 274, 1925.
[5]) E. Bengtsson, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik **18**, Nr. 27, 1924.
[6]) Vgl. R. Mecke, ZS. f. Phys. **32**, 823, 1925.
[7]) E. Koernicke, ebenda **33**, 219, 1925.
[8]) Mulliken, Phys. Rev. **25**, 509, 1925.

für $\lambda = 4280$ Å mit den Werten

$$A = 23318{,}16, \qquad B = 13{,}497, \qquad C = -1{,}0702,$$
$$D = -0{,}00190, \qquad E = +0{,}000049.$$

Die Korrektionsglieder D und E fallen dabei nur für Linien hoher Laufzahl ins Gewicht. Da gerade für diese die Meßgenauigkeit bei uns nicht so groß ist, haben wir uns mit einer zweikonstantigen Formel begnügt. Es hat sich übrigens ergeben, daß eventuelle Korrektionsglieder noch viel kleiner ausgefallen wären.

Wir haben angesetzt für den positiven Zweig:

$$R(m): \frac{1}{\lambda} = A + \frac{h}{8\pi^2 c}\cdot\left[\frac{(m+1)^2}{J_1} - \frac{m^2}{J_0}\right] = A + c_1 + 2mc_1 + c_2 m^2,$$

den negativen Zweig:

$$P(m): \frac{1}{\lambda} = A + \frac{h}{8\pi^2 c}\cdot\left[\frac{(m-1)^2}{J_1} - \frac{m^2}{J_0}\right] = A' + c_1 - 2mc_1 + c_2 m^2,$$

hierin bedeuten J_0 und J_1 die Trägheitsmomente des normalen und des angeregten Moleküls, h das Plancksche Wirkungsquantum $= 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg . sec, c die Lichtgeschwindigkeit; es ist ferner:

$$c_1 = \frac{1}{J_1}\cdot\frac{h}{8\pi^2 c},$$

$$c_2 = \left(\frac{1}{J_1} - \frac{1}{J_0}\right)\cdot\frac{h}{8\pi^2 c},$$

$A = \frac{1}{\lambda_0}$ die Frequenz der Nullinie.

Die eingesetzten Konstanten sind

$$c_1 = 1{,}940, \qquad c_2 = -0{,}235, \qquad A = 44629{,}1.$$

Die Figur zeigt die in ihre zwei Äste aufgelöste Bande, zusammen mit den beobachteten und berechneten Schwingungsfrequenzen. Die Übereinstimmung von Beobachtung und Berechnung ist als recht gut anzusehen, trotz der relativ hohen Gliednummern der Linien [P (42) bzw. R (58)] sind die Differenzen ($\Delta\nu$ beob.-ber.) gering.

Aus den angeführten Werten von c_1 und c_2 berechnen sich die Trägheitsmomente J_0 und J_1 des normalen und des angeregten Moleküls zu

$$J_0 = 12{,}7 \cdot 10^{-40}, \qquad J_1 = 14{,}2 \cdot 10^{-40}.$$

Um einen Vergleich mit den Trägheitsmomenten anderer Metalle oder Metallhydridbanden zu haben, seien in Tabelle 8 einige Werte angegeben.

Tabelle 7. Bande $\lambda_0 = 2240{,}69$.

R-Zweig.

m	ν ber.	m	ν ber.	ν beob.	Δν (beob.-ber.)	m	ν ber.	ν beob.	Δν (beob.-ber.)
1	44634,7	20	44614,6	44616,9	+ 2,3	39	44425,9	44424,8	— 1,1
2	637,9	21	608,9	—	—	40	410,3	409,8	— 0,5
3	640,6	22	602,6	—	—	41	395,1	395,3	+ 0,2
4	642,8	23	595,8	—	—	42	379,5	380,3	+ 0,8
5	644,6	24	588,7	590,1	+ 1,4	43	363,3	363,8	+ 0,5
6	645,9	25	581,2	582,2	+ 1,0	44	346,8	348,3	+ 1,5
7	646,7	26	573,1	—	—	45	329,7	330	+ 0,3
8	647,0	27	564,5	565,3	+ 0,8	46	312,1	313	+ 1
9	646,8	28	555,4	555,1	— 0,3	47	294,3	295	+ 1
10	646,3	29	545,9	—	—	48	276,0	277	+ 1
11	645,3	30	536,0	537,0	+ 1,0	49	256,9	256	+ 1
12	643,8	31	525,5	525,2	— 0,3	50	237,5	238	+ 0,5
13	641,8	32	514,7	515,2	+ 0,5	51	217,6	219	+ 1,5
14	639,3	33	503,1	503,8	+ 0,7	52	197,3	198	+ 1
15	636,4	34	491,4	—	—	53	176,5	—	—
16	633,0	35	478,9	478,0	— 0,9	54	155,2	—	—
17	629,1	36	466,0	465,8	— 0,2	55	133,5	131	— 2,5
18	624,7	37	453,0	454,3	+ 1,3	56	111,3	111	— 0,5
19	619,9	38	439,2	440,6	+ 1,4	57	088,7	086	— 2,5
						58	065,5	066	+ 0,5

P-Zweig.

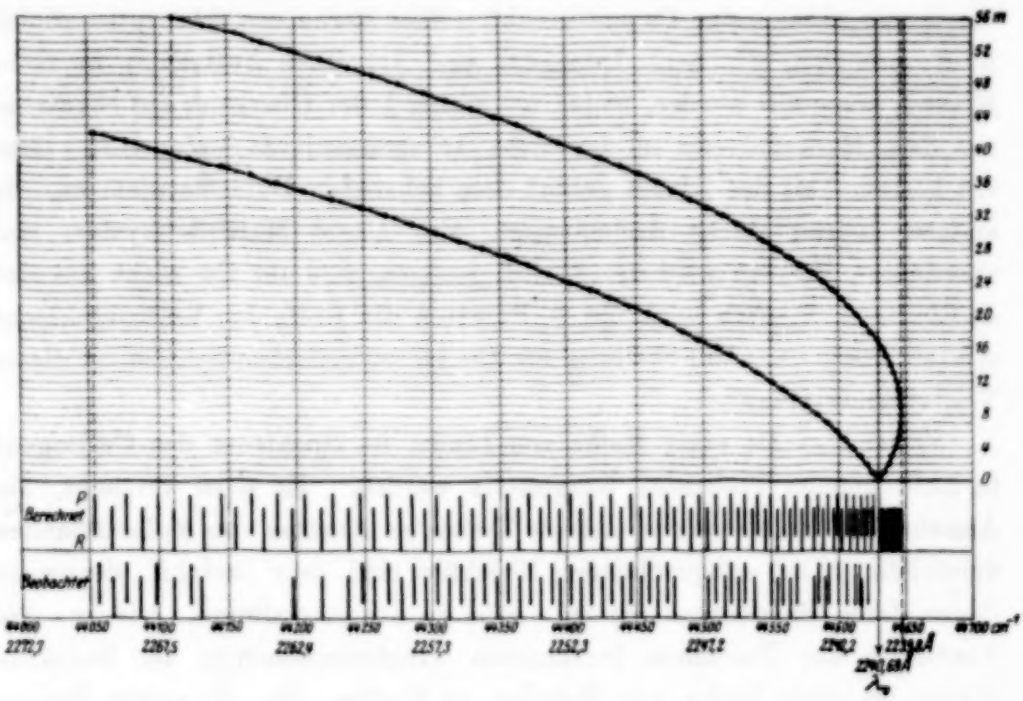
m	ν ber.	ν beob.	Δν beob.-ber.	m	ν ber.	ν beob.	Δν beob.-ber.	m	ν ber.	ν beob.	Δν beob.-ber.
1	44629,9	—	—	15	44520,0	44520,1	+ 0,1	29	44320,9	44321,9	+ 1,0
2	622,3	44623,3	1,0	16	508,9	508,6	— 0,3	30	303,2	304,5	+ 1,3
3	617,3	616,9	— 0,4	17	497,2	—	—	31	285,0	286	+ 1
4	611,7	612,5	+ 0,8	18	485,1	—	—	32	265,9	267	+ 1
5	605,8	605,8	0	19	472,5	473,1	+ 0,6	33	247,2	248	+ 1
6	599,3	599,7	+ 0,4	20	459,4	459,8	+ 0,4	34	227,4	—	—
7	592,4	592,5	+ 0,1	21	445,9	446,5	+ 0,6	35	207,4	—	—
8	584,9	584,6	— 0,3	22	431,9	432,8	+ 0,9	36	186,8	—	—
9	577,1	—	—	23	417,5	417,7	+ 0,2	37	166,6	—	—
10	568,7	569,5	+ 0,8	24	402,6	403,3	+ 0,7	38	144,4	—	—
11	559,9	558,3	— 1,6	25	387,2	388,6	+ 1,4	39	122,3	123	+ 1
12	550,6	550,9	+ 0,3	26	371,3	372,4	+ 1,1	40	099,8	098	— 2
13	540,9	—	—	27	355,0	355,5	+ 0,5	41	077,0	076	— 1
14	530,7	530,3	— 0,4	28	338,2	338,1	— 0,1	42	053,6	056	+ 2

Das Trägheitsmoment der Bande 2240 ist etwa dreimal so groß als das aus den im Sichtbaren gelegenen CuH-Banden berechnete. Wir müssen als Träger dieser Absorptionsbande darum ein anderes Molekül annehmen als für die Emissionsbanden zwischen 4700 Å und 3700 Å. Im Unterwasserfunken kommen als Bandenträger in Betracht: Cu_2, CuO, CuH, CuH_2 oder andere Verbindungen von Kupfer-Sauerstoff- und

Tabelle 8.

Metall	J_0	J_1	Beobachter
Na_2	$23-25.10^{-40}$	$26-29.10^{-40}$	Smith (a. a. O.)
K_2	184	215	"
NaK	66	76	"
AgH	4,2	4,4	Bengtsson und Svensson (a. a. O.)
AuH	3,9	4,7	Bengtsson (a. a. O.)
CuH	3,5	4,1	Frerichs (a. a. O.). Ber. aus den Werten B und C.
Cu-Hydrid	12,7	14,2	Verfasser

Wasserstoffatomen. Für ein Molekül, das zwei Cu-Atome enthält, ist das Trägheitsmoment viel zu kein, wie der Vergleich mit Na_2 und K_2 zeigt, aber auch für CuO dürfte sein Wert nicht ausreichen. So bleibt ein Kupferhydrid als einzige mögliche Zuordnung bestehen. Daß es sich



um eine Kupferbande handelt und nicht die einer Verunreinigung des Metalls, scheint absolut sicher zu sein; dafür spricht die große Intensität ihres Auftretens, auch das Fehlen jeglicher Andeutung einer Bande in diesem Wellenlängenbereich im Unterwasserfunken jedes anderen Metalls (untersucht an Fe, Zn, Mg, Ag, Cd, Al). Im Bogen in Luft tritt die Bande nie auf, auch nicht bei vermindertem Druck, aber auch Versuche, sie in Wasserstoff von Atmosphärendruck oder in der Wasserstofflamme, auch beim Zünden des Bogens unter Wasser zu erregen, mißlangen. Ver-

suche, den Cu-Bogen in Wasserstoff von vermindertem Druck zu brennen, sind nicht angestellt worden.

Wie bei der Hg_2-Bande 2539 die Linie $(1S - 2p_2)$ und bei der Ag-Bande 3367 die Linie $(1s - 2p_2)$ dicht hinter dem Bandenkopf liegen und von der Bande überschnitten werden, so ordnen sich hier drei Linien dem Bandengefüge ein, $\lambda = 2242{,}60$ Å, $\lambda = 2244{,}24$ Å und $\lambda = 2246{,}98$ Å, die wir den Absorptionsklassen IV, Ia und IV zugeschrieben haben. Soll auch hier der Bande eine Atomlinie zugeordnet werden — und es wäre denkbar, da sie sicher das erste oder auch das einzige Glied einer Gruppe darstellt —, so käme vor allem in Betracht $\lambda = 2244{,}24$ (Ia).

Zusammenfassung.

Teil I. Mit der Methode des Unterwasserfunkens wird das Absorptionsspektrum des Cu untersucht. Eine Reihe von Absorptionslinien wird gefunden, die nach Intensität und Art ihres Auftretens in sechs Klassen eingeteilt werden, wobei der Klasse I der Übergang des Elektrons aus dem Normalniveau in das erste Anregungsniveau entspricht. Nur ein kleiner Teil der Linien gehört dem bekannten Dublettsystem an, die anderen zeigen starke Andeutungen, sich einem Multiplettsystem einzuordnen. Hieraus wird der Schluß gezogen, daß für Cu nicht nur das 4_1-Elektron, sondern auch ein 3_3-Elektron die Rolle des Valenzelektrons spielen kann. Aus der Stellung des Cu im periodischen System ist dieses Verhalten verständlich.

Teil II. An einer Reihe von Linien im Spektrum des Cu-Bogens in Luft können Trabanten festgestellt werden. Es wird versucht, die Annahme zu rechtfertigen, daß die Trabanten Ansätze von Molekülbanden darstellen. Die entsprechenden Moleküle sind sehr instabil, deswegen liegen deren Bandenspektren sehr nahe an den Atomlinien. Die aus den Abständen der Trabanten berechneten Trägheitsmomente der Moleküle führen bei einer Reihe von Metallen zu Werten, die, als untere Grenze aufgefaßt, richtige Größenordnung besitzen. Im Cu-Spektrum stehen die Linien, die Trabanten besitzen, in serienmäßigem Zusammenhang.

Teil III. Im Spektrum des Unterwasserfunkens wird eine Cu-Absorptionsbande bei $\lambda = 2240{,}69$ Å gefunden, die nach Rot abschattiert ist und etwa 30 Å weit verfolgt werden kann. Sie wird ausgemessen und in einen *R*- und *P*-Zweig aufgelöst, der erste mit 58, der zweite mit 42 Gliedern. Aus dem berechneten Trägheitsmoment ergibt sich, daß es sich wahrscheinlich um eine Kupferhydridbande handelt. Das

Trägheitsmoment ist dreimal so groß als das des Trägers der Cu-Emissionsbanden zwischen 4700 Å und 3700 Å. Versuche, die Bande im Luftbogen von verschiedenem Druck, in Wasserstoff von Atmosphärendruck, in der Wasserstoffflamme oder beim Zünden des Cu-Bogens unter Wasser zu erregen, schlugen fehl.

Die Arbeit wurde ausgeführt im physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich. Herrn Prof. V. Henri spreche ich für die große Bereitwilligkeit, mit der er mir alle Mittel des Instituts, sowie auch sein eigenes sehr schönes Plattenmaterial von Metallbogenaufnahmen in Luft zur Verfügung stellte, meinen wärmsten Dank aus.

Zürich, Phys.-chem. Institut der Universität.

Zum quadratischen Starkeffekt der Alkalien.

Von W. Thomas in Breslau.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1925.)

Auf Grund der in der Theorie der Multipletts verwandten Modellvorstellungen wird eine Formel für den quadratischen Starkeffekt bei Alkaliatomen entwickelt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

Als erstes Beispiel eines quadratischen Starkeffekts ist von Kramers[1]) die Einwirkung eines sehr schwachen elektrischen Feldes auf das relativistische Wasserstoffatom untersucht worden. Becker[2]) hat die Theorie auf die Alkalien ausgedehnt, indem er die Bahnen des Serienelektrons als eben betrachtete und die Abweichung des Atomfeldes von einem Coulombschen durch Annahme eines Störungspotentials $\frac{c_1}{r^3}$ berücksichtigte, wobei c_1 aus dem Termdefekt bestimmt wurde. Bei dem Stande der benutzten Modellvorstellungen konnte die erreichte Übereinstimmung mit dem Experiment als ausgezeichnet gelten. Der vorliegenden Berechnung des Einflusses eines schwachen elektrischen Feldes auf die Elemente der ersten Vertikalreihe des periodischen Systems sind dieselben Modellvorstellungen zugrunde gelegt, die in der Theorie der Multipletts mehrfach mit Erfolg benutzt worden sind[3]).

§ 1. Modellvorstellungen. Einem Atomrumpf von verhältnismäßig kleinen Dimensionen gegenüber befindet sich das Leuchtelektron. Seine Bahn sei in erster Näherung als ebene Zentralfeldbewegung zu beschreiben und sei gegeben durch

$$\xi + i\eta = \sum_{\tau}^{\pm\infty} c_\tau e^{2\pi i(\tau w_1 + w_2)}. \tag{1a}$$

Die Bahnebene mit dem Drehimpuls k (in Einheiten $\frac{h}{2\pi}$ gemessen) wird präzessierend gedacht um den Drehimpuls des gesamten Atoms j, der sich aus k und dem Impulsmoment des Rumpfes r zusammensetzt. Die

[1]) Kramers, Kopenhagener Akademie 1919; ZS. f. Phys. **3**, 199, 1920.
[2]) R. Becker, ZS. f. Phys. **9**, 332, 1922.
[3]) Siehe z. B. für das Folgende: Sommerfeld und Heisenberg, ebenda **11**, 131, 1922.

Bewegung des Serienelektrons im Atom, das keinem äußeren Felde ausgesetzt ist, ist dann zu beschreiben durch

$$x + iy = e^{2\pi i w_3}[\xi \cos\vartheta + i\eta],\ z = \xi \sin\vartheta. \qquad (1\,b)$$

Die z-Achse fällt zusammen mit der raumfesten Richtung von j; ϑ ist der Winkel zwischen k und j, also $\cos\vartheta = \frac{k^2 + j^2 - r^2}{2kj}$. In einem schwachen äußeren Felde wird dem Atom eine Präzession des Gesamtimpulses um die Feldrichtung aufgezwungen, und die Bewegung des Serienelektrons ist darstellbar durch

$$X + iY = e^{2\pi i w_4}[x\cos\Theta - z\sin\Theta + iy],\ Z = x\sin\Theta + z\cos\Theta, \qquad (1c)$$

wenn das Feld F parallel der Z-Achse und $\cos\Theta = \frac{m}{j}$ ist. m, die Komponente von j in der Feldrichtung, ist die elektrische Quantenzahl und bestimmt die elektrische Aufspaltung.

Die Größen $w_i = \omega_i t$ $(i: 1, 2, 3, 4)$ sind die Winkelvariablen. Die ω_i bedeuten die Grundfrequenzen des Systems: ω_1 ist die Keplerfrequenz, d. h. die Zahl der Umläufe des Serienelektrons von Perihel zu Perihel; ω_2, die Perihelfrequenz, gibt die Zahl der Umläufe des Perihels an; ω_3 ist die Frequenz der inneratomaren Präzession und ω_4 diejenige der vom äußeren Feld erzwungenen Präzession.

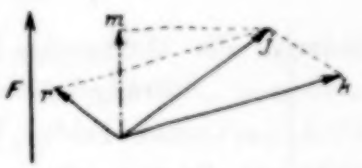


Fig. 1.

Der im vorhergehenden angenommene Bewegungstyp des Serienelektrons in einem schwachen elektrischen Felde ist, abgesehen von geringen Deformationen der Bahn, derselbe wie in einem schwachen magnetischen Felde. Daraus folgt korrespondenzmäßig, daß auch Polarisation und Intensitäten der elektrischen Komponenten auf dieselbe Art wie beim Zeemaneffekt gegeben sind; es ist nur zu beachten, daß wegen des quadratischen Charakters der elektrischen Störungsenergie die Niveaus $\pm m$ zusammenfallen. Den Übergängen $\Delta m = \pm 1$ (0) entspricht also eine senkrecht (parallel) zum Feld polarisierte Welle. Die Intensitäten sind durch die bekannten Regeln für die Intensitäten der Zeemankomponenten gegeben[1]).

Die Quantenzahlen sind in der vorliegenden Arbeit in der Landéschen Normierung benutzt. In der folgenden Tabelle ist eine Übersicht

[1]) Auf diese Analogie zwischen Zeeman- und Starkeffekt hat Herr Kramers bereits 1924 gelegentlich eines Besuches in Breslau gesprächsweise hingewiesen.

gegeben über die bei den Alkalien vorkommenden Terme und die ihnen zugeordneten Quantenzahlen.

Term	r	k	j	$\pm m$
s	1	$1/2$	1	$1/2$
p_1	1	$3/2$	1	$1/2$
p_2			2	$1/2$ $3/2$
d_2	1	$5/2$	2	$1/2$ $3/2$
d_3			3	$1/2$ $3/2$ $5/2$

usw.

§ 2. Störungsenergie. Da die elektrische Beeinflussung des Atomrumpfes zu vernachlässigen ist (siehe unten), so ist die Störungsenergie des Atoms gegeben durch den Mittelwert über die elektrische Zusatzenergie des Serienelektrons. Man erhält mittels der Gleichung (1):

$$\Delta W = e F . \bar{Z} = e F \sum A_{\tau\tau_3} \overline{\cos 2\pi (\tau w_1 + w_2 + \tau_3 w_3)}; \qquad (2a)$$

$$\tau: +\infty \cdots -\infty; \quad \tau_2 = +1; \quad \tau_3 = +1, 0, -1.$$

$$A_{\tau,1} = \sin\Theta \frac{1+\cos\vartheta}{2} c_\tau, \quad A_{\tau,0} = \cos\Theta \sin\vartheta\, c_\tau,$$

$$A_{\tau,-1} = -\sin\Theta \frac{1-\cos\vartheta}{2} c_\tau.$$

Solange die elektrische Feldstärke F klein ist gegenüber den inneratomaren „Störungskräften“ (Abweichung des Atomfeldes von einem Coulombschen Felde; Wechselwirkung zwischen Rumpf und Leuchtelektron), die neu entstehende Frequenz ω_4 also klein ist gegenüber den „ungestörten“ Frequenzen, verschwindet die Zusatzenergie in erster Näherung. Die Störungstheorie liefert dann in zweiter Näherung einen in der Feldstärke quadratischen Ausdruck [1]):

$$\Delta W = -\frac{1}{2} e^2 F^2 \sum_i^{1,2,3} \sum_{\tau_i} \frac{\partial}{\partial J_i} \left\{ \frac{\tau_i A_{\tau\tau_3}^2}{\tau\omega_1 + \omega_2 + \tau_3\omega_3} \right\}$$

$$= -\frac{1}{2} a_H^3 F^2 \sum_\tau^{\pm\infty} \left\{ \left(\tau \frac{\partial}{\partial n} + \frac{\partial}{\partial k} \right) \left[\frac{(1+\cos^2\vartheta) - (3\cos^2\vartheta - 1)\cos^2\Theta}{2} \frac{C_\tau^2}{\Omega_\tau} \right] + \frac{\partial}{\partial j} \left[\sin^2\Theta \cos\vartheta \frac{C_\tau^2}{\Omega_\tau} \right] \right\}. \qquad (2b)$$

Dabei sind folgende Größen eingeführt worden:

$$C_\tau = \frac{1}{a_H} c_\tau \; (a_H = 0{,}532 \cdot 10^{-8}); \quad \Omega_\tau = \frac{1}{R} (\tau\omega_1 + \omega_2),$$

(R = Rydbergfrequenz). ω_3 ist vernachlässigt worden, weil stets $\omega_3 \ll \omega_2$; die gleichfalls vernachlässigte Abhängigkeit der c_τ und ω_τ von j ist von

[1]) Siehe z. B. Born, Atommechanik, S. 291.

derselben Größenordnung. Gleichung (2b) wollen wir in folgender Gestalt schreiben, wobei die Größen $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{D}$ in erster Näherung nur von der Bewegung des Serienelektrons in der k-Ebene [siehe (1a)] abhängen:

$$\Delta W = -\frac{1}{2} a_H^3 F^2 \left\{ \frac{(1-\cos^2\vartheta)+(3\cos^2\vartheta-1)\cos^2\Theta}{k} \mathfrak{S} + \frac{(1+\cos^2\vartheta)-(3\cos^2\vartheta-1)\cos^2\Theta}{2} \mathfrak{D} \right\}. \tag{2c}$$

Ist die betrachtete Bahn (mit den Quantenzahlen n, k, j, m) als Anfangs- oder Endniveau an der Emission einer Linie mit der Wellenlänge λ beteiligt, so folgt aus (2c) für den Beitrag dieser Bahn an der elektrischen Verschiebung der Komponente:

$$10^8 \cdot \Delta\lambda = 0{,}0383\, \lambda^2 F^2 \left\{ \frac{(1-\cos^2\vartheta)+(3\cos^2\vartheta-1)\cos^2\Theta}{k} \mathfrak{S} + \frac{(1+\cos^2\vartheta)-(3\cos^2\vartheta-1)\cos^2\Theta}{2} \mathfrak{D} \right\}. \tag{2d}$$

Die Näherungsausdrücke, die $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{D}$ als Funktion der Quantenzahlen und Bahngrößen geben, lauten:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{S} &= \frac{k n^{*6}}{2}(1+3\varepsilon+\tfrac{3}{8}\varepsilon^2) + \tfrac{9}{8} n^{*7}\varepsilon^2 \cdot \pi \operatorname{ctg} \pi \frac{\omega_2}{\omega_1}, \\ \mathfrak{D} &= \tfrac{3}{2} n^{*6}\left(-\frac{1}{\varepsilon} + 3{,}42 + 2\varepsilon + 2{,}87\varepsilon^2\right) \\ &\quad - \tfrac{9}{4} n^{*5} k \cdot \pi \operatorname{ctg} \pi \frac{\omega_2}{\omega_2} \left[1 + \frac{n^{*2}\varepsilon^2}{k} \frac{\dfrac{\partial}{\partial k}\left(\pi \dfrac{\omega_2}{\omega_1}\right)}{\sin 2\pi \dfrac{\omega_2}{\omega_1}} \right]. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Definition und Berechnung dieser beiden Größen holen wir jetzt nach. Bei dem Übergang von (2b) zu (2c) ist gesetzt worden:

$$\mathfrak{S} = \sum_{\tau}^{\pm\infty} \frac{C_\tau^2}{\Omega_\tau}; \quad \mathfrak{D} = \sum \left(\tau \frac{\partial}{\partial n} + \frac{\partial}{\partial k}\right) \frac{C_\tau^2}{\Omega_\tau} = \left(\frac{\partial}{\partial k} - \frac{\omega_2}{\omega_1}\frac{\partial}{\partial n}\right)\mathfrak{S} + \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\overline{\varrho^2}}{\Omega_1}\right) = \left(\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial k}\right)_{n^*} + \frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\overline{\varrho^2}}{\Omega_1}\right). \tag{4}$$

In der letzten Gleichung ist Gebrauch gemacht worden von der Identität

$$\left(\frac{\partial}{\partial k} - \frac{\omega_2}{\omega_1}\frac{\partial}{\partial n}\right) f(n,k) \equiv \frac{\partial}{\partial k} f(n^*, k);$$

der Index n^* in (4) bedeutet demnach, daß bei der Differentiation die effektive Hauptquantenzahl $n^* = n - q$ festgehalten werden soll, $\mathfrak{S}$ also

als Funktion von n^* und k (nicht von n und k) zu betrachten ist. Ferner ist in dem Ausdruck für $\mathfrak{D}$ folgende Beziehung benutzt worden:

$$\Omega_1 \sum \frac{\tau C_\tau^2}{\Omega_\tau} + \Omega_2 \sum \frac{C_\tau^2}{\Omega_\tau} = \sum C_\tau^2 = \frac{1}{a_H^2}\overline{(\xi^2+\eta^2)} = \overline{\varrho^2}$$

$\left(r = a_H \cdot \varrho = \text{Radiusvektor des Serienelektrons};\ \Omega_1 = \frac{\omega_1}{R};\ \Omega_2 = \frac{\omega_2}{R}\right)$.

Bevor wir zur Darstellung von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{D}$ als Funktion der Quantenzahlen gehen, stellen wir eine Beziehung zwischen $\mathfrak{E}$ und den Koordinaten derjenigen Bahn her, die das Elektron beschreiben würde, wenn

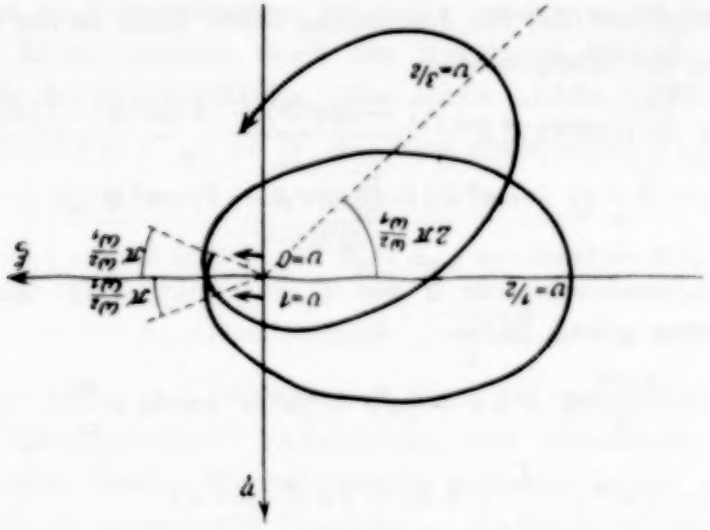


Fig. 2.

man die Abweichung des Atomfeldes von einem Zentralfelde vernachlässigt. Wir nehmen die Bewegung des Elektrons in der k-Ebene [vgl. (1a)] an zu:

$$\xi + i\eta = \sum c_\tau e^{2\pi i\left(\tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right)v - i\pi\frac{\omega_2}{\omega_1}} \quad (v \equiv \omega_1 t). \tag{5a}$$

Dann ist während des ersten Umlaufes ($v: 0 \to 1$) die Bahn symmetrisch zur ξ-Achse gelegen, wie man sofort sieht, wenn man (5) für die Umgebung von $v = \frac{1}{2}$ schreibt. Setzen wir noch fest, daß die Stelle $v = \frac{1}{2}$ dem Aphel, folglich $v = 0$ und $v = 1$ dem Perihel zugehört, so hat man die in Fig. 2 veranschaulichten Verhältnisse, da der Winkelabstand zwischen zwei Perihelien oder Aphelien $2\pi\frac{\omega_2}{\omega_1}$ ist. Für das Zeitintegral der Bahnkoordinaten erhält man

$$\int_0^v dv\,(\xi + i\eta) \equiv \mathfrak{x} + i\mathfrak{y} = \sum \frac{c_\tau e^{-i\pi\frac{\omega_2}{\omega_1}}}{2\pi i\tilde{\tau}}\,(e^{2\pi i\tilde{\tau}v} - 1)\left(\tilde{\tau} = \tau + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \tag{5b}$$

und für den imaginären Teil des Produkts $(\mathfrak{x} + i\mathfrak{y})(\xi - i\eta)$:

$$\mathfrak{x}\eta - \xi\mathfrak{y} = \sum_{\varrho}\sum_{\sigma}\frac{c_\varrho c_\sigma}{2\pi\varrho}\cos 2\pi(\varrho-\sigma)v - \sum_{\varrho}\sum_{\sigma}\frac{c_\varrho c_\sigma}{2\pi\varrho}\cos 2\pi\tilde{\sigma}v. \quad (6a)$$

Daraus folgt:

$$\int_0^1 dv(\mathfrak{x}\eta - \xi\mathfrak{y}) = \sum\frac{c_\varrho^2}{2\pi\varrho} - \sum\sum\frac{c_\varrho c_\sigma}{4\pi^2\tilde{\varrho}\tilde{\sigma}}\sin 2\pi\frac{\omega_2}{\omega_1}. \quad (6b)$$

Nun ist nach (5b)

$$\mathfrak{x} = \sum_{\varrho}\frac{c_\varrho}{2\pi\tilde{\varrho}}\sin 2\pi\left(\tilde{\varrho}v - \tfrac{1}{2}\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) + \sin\pi\frac{\omega_2}{\omega_1}\sum\frac{c_\varrho}{2\pi\varrho}, \quad (7a)$$

also

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{x}_{v=1/2} &= \sin\pi\frac{\omega_2}{\omega_1}\sum\frac{c_\varrho}{2\pi\tilde{\varrho}}\\ \text{und}\\ [\mathfrak{x}_{v=1/2}]^2 &= \sin^2\pi\frac{\omega_2}{\omega_1}\sum_{\varrho}\sum_{\sigma}\frac{c_\varrho c_\sigma}{4\pi^2\tilde{\varrho}\tilde{\sigma}}.\end{aligned}\right\} \quad (7b)$$

Kombiniert man (7b) mit (6b), so resultiert:

$$\sum\frac{c_\varrho^2}{2\pi\left(\varrho + \frac{\omega_2}{\omega_1}\right)} = \int_0^1 dv(\mathfrak{x}\eta - \xi\mathfrak{y}) + 2\operatorname{ctg}\pi\frac{\omega_2}{\omega_1}\cdot[\mathfrak{x}_{v=1/2}]^2 \quad (8a)$$

oder

$$\sum\frac{C_\tau^2}{\Omega_\tau} \equiv \mathfrak{C} = \frac{1}{a_H^2}\cdot\frac{2\pi}{\Omega_1}\left\{\int_0^1 dv(\mathfrak{x}\eta - \xi\mathfrak{y}) + 2\operatorname{ctg}\pi\frac{\omega_2}{\omega_1}\cdot[\mathfrak{x}_{v=1/2}]^2\right\}. \quad (8b)$$

Damit ist $\mathfrak{C}$ bestimmt, wenn man die Bahn während eines Umlaufs beschreiben kann und die Periheldrehung kennt.

Die Auswertung von (8b) nach der unten skizzierten Methode lag bereits vor, als mir die Abhandlung von Hoyt[1]) zu Gesicht kam, in der er den prinzipiell gleichen Weg zur Berechnung der Fourierkoeffizienten wasserstoffunähnlicher Bahnen einschlägt. Ich verweise deshalb auf die ausführliche Darstellung von Hoyt und gebe nur den Gedankengang kurz wieder.

Eine Bahn von dem in Fig. 2 gezeichneten Typ (Rosette) kann man sich zusammengesetzt denken aus einzelnen Keplerellipsen, die um den Winkel $2\pi\frac{\omega_2}{\omega_1}$ (Winkelabstand zweier Perihelien) gegeneinander gedreht

[1]) Frank C. Hoyt, Phys. Rev. **25**, 174, 1925.

sind. Man kann eine solche Bewegung des Elektrons dahin interpretieren, daß es sich in einer Keplerellipse bewegt, aber in der Nähe des Perihels noch eine zusätzliche Drehung um den Winkel $2\pi\frac{\omega_2}{\omega_1}$ erfährt. Für diese Vorstellung ist es offenbar wesentlich, daß die genaueren Verhältnisse in den kernnahen Bahnteilen, die im allgemeinen in einem sehr geringen Bruchteil der Umlaufszeit durchlaufen werden, außer acht gelassen werden können, daß also die Bahn — während eines Umlaufs — wesentlich durch die Teile dargestellt wird, die in dem Coulombschen Bereich des Atomfeldes liegen. Für Bahnen, die ganz in Rumpfnähe verlaufen (Grundbahnen), ist die Ersatzbahn nur eine rohe Annäherung, die überhaupt versagt, wenn es sich um kreisähnliche Bahnen handelt.

Die Ersatzellipse wird bekanntlich durch die Quantenzahlen n^* und k charakterisiert; demnach gilt für ihre große Halbachse

$$a \approx a_H \cdot n^{*2} \tag{9a}$$

und für die Exzentrizität

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{k^2}{n^{*2}}}. \tag{9b}$$

Die Umlaufszeit in der Ersatzellipse ist gleich der Laufzeit des Elektrons von Perihel zu Perihel:

$$\frac{1}{\omega_1} = \frac{n^{*3}}{2R}. \tag{9c}$$

Schließlich führen wir die exzentrische Anomalie ein durch die Keplersche Gleichung

$$u - \varepsilon \sin u = 2\pi\omega_1 t \equiv 2\pi v. \tag{10a}$$

Dann können wir, wenn das Koordinatensystem geeignet gewählt ist, die Bahn während des ersten Umlaufs ($v: 0 \to 1$; die wagerecht liegende Bahnschlinge in Fig. 2) durch die bekannten Ellipsengleichungen beschreiben:

$$\xi = a(\cos u - \varepsilon),\ \eta = a\sqrt{1-\varepsilon^2}\sin u \begin{pmatrix} v: 0 \to 1 \\ u: 0 \to 2\pi \end{pmatrix}. \tag{10b}$$

Es folgt:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{x} &= \frac{a}{2\pi}\left[-\tfrac{3}{2}\varepsilon u + (1+\varepsilon^2)\sin u - \frac{\varepsilon}{4}\sin 2u\right]; \\ \mathfrak{y} &= \frac{a\sqrt{1-\varepsilon^2}}{2\pi}\left[\left(1-\frac{\varepsilon}{4}\right) - \cos u + \frac{\varepsilon}{4}\cos 2u\right], \end{aligned}\right\} \tag{10c}$$

$$\mathfrak{x}_{v=1/2} = -\frac{3a\varepsilon}{4};\quad \int_0^1 dv\,(\mathfrak{x}\eta - \xi\mathfrak{y}) = \frac{a\sqrt{1-\varepsilon^2}}{2\pi}(1 + 3\varepsilon + \tfrac{3}{8}\varepsilon^2). \tag{11}$$

Damit ist gemäß Gleichung (8b) $\mathfrak{S}$ bestimmt. Für $\overline{\varrho^2}$ ergibt sich aus (10b) der bekannte Ausdruck

$$\overline{\varrho^2} = n^{*4}\left(1 + \tfrac{3}{2}\varepsilon^2\right). \tag{11a}$$

Mit

$$\frac{\overline{\varrho^2}}{\Omega_1} = \frac{n^{*7}}{2}\left(1 + \tfrac{3}{2}\varepsilon^2\right)$$

ist nach (8b) und (4) auch $\mathfrak{T}$ zu berechnen. Es ergeben sich für $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{T}$ die Gleichungen (3).

Wir kommen nun zur Bestimmung des Geltungsbereichs der Formeln (2) für die elektrische Störungsenergie. Eine rein quadratische Abhängigkeit derselben von der Feldstärke gibt die Theorie nur dann, wenn $\omega_2 + \tau_3\,\omega_3 \backsim \omega_2 \gg \omega_4$ ist [siehe Gleichung (2a)], d. h. wenn das Elektron viele Perihelumläufe innerhalb einer „elektrischen" Präzessionsperiode vollendet. Dann fällt der elektrische Schwerpunkt der Bahn ($\overline{Z}$) in erster Näherung mit dem Kern (Nullpunkt) zusammen. Die Formeln (2) verlieren also ihre Gültigkeit, wenn der Quotient $\frac{\omega_4}{\omega_2} \backsim 1$ wird; dann bereitet sich schon der lineare Starkeffekt vor. Es ist

$$\omega_4 = \frac{1}{h}\frac{\partial}{\partial m}\Delta W = \frac{a_H^3 F^2}{h}\cdot\frac{3\cos^2\vartheta - 1}{2}\,\frac{m}{j^2}\left\{\mathfrak{T} - \frac{2}{k}\mathfrak{S}\right\}, \tag{12a}$$

$$\omega_2 = \frac{2R}{n^{*3}}\cdot\frac{\omega_2}{\omega_1}, \tag{12b}$$

also

$$\frac{\omega_4}{\omega_2} = 1{,}74\,.\,10^{-15}\,.\,F^2\,.\,\frac{n^{*3}}{\frac{\omega_2}{\omega_1}}\,(3\cos^2\vartheta - 1)\,\frac{m}{j^2}\left\{\mathfrak{T} - \frac{2}{k}\mathfrak{S}\right\}. \tag{12c}$$

Ist die Bahn eine äußere, so kann man näherungsweise setzen

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{15}{4}\,\frac{\alpha^*}{k^6}\left(1 - \frac{1}{5}\,\frac{k^2}{n^{*2}}\right) \tag{13a}$$

($\alpha = a_H^3\,.\,\alpha^*$ = Polarisierbarkeit des Atomrumpfs). Dabei hängt α^* auf folgende Weise mit dem Termdefekt zusammen:

$$q = \frac{3}{4}\,\frac{\alpha^*}{k^5}\left(1 - \frac{1}{3}\,\frac{k^2}{n^{*2}}\right). \tag{13b}$$ [1])

Bei Tauchbahnen kann man eine Abschätzung der Periheldrehung in den Fällen, bei denen dann der Atomrest isotrop und abgeschlossen und die Eindringungstiefe der Bahn gering ist, dadurch gewinnen, daß man den

[1]) Born und Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

Atomrumpf nach Schrödinger[1]) durch eine geladene Kugelschale approximiert. Nach den von van Urk[2]) gegebenen Formeln ist dann der Termdefekt q gegeben durch

$$q = \frac{s}{\sqrt{2s - k^2}} - k, \tag{14a}$$

wobei $s = \zeta \cdot \frac{Z_i}{Z_a}$ gesetzt ist ($a_H \cdot \zeta =$ Radius der Kugelschale, Z_i und Z_a die wirksamen Kernladungen innerhalb und außerhalb derselben). Hat man nach (14a) s so bestimmt, daß sich der empirische Termdefekt ergibt, so erhält man die später benutzten Formeln:

$$-\frac{dq}{dk} = \frac{\omega_2}{\omega_1} = 1 - \frac{sk}{\sqrt{2s - k^2}^3} \tag{14b}$$

und

$$\frac{d}{dk}\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) = -\frac{2s(s + k^2)}{\sqrt{2s - k^2}^5}. \tag{14c}$$

Eine Abschätzung der elektrischen Beeinflussung des Atomrumpfes erhält man aus der Polarisierbarkeit desselben, die aus dem empirischen Termdefekt unter der Annahme berechnet wird [siehe (13b)], daß das Leuchtelektron im Rumpfe ein Dipolmoment induziert, das wiederum als nichtcoulombsche Störungskraft auf das Serienelektron zurückwirkt[3]). Es ist

$$P = \alpha F \text{ (Moment = Polarisierbarkeit} \times \text{Feldstärke)} \tag{15a}$$

und die Störungsenergie

$$\Delta W = -\tfrac{1}{2} P F = -\tfrac{1}{2} \alpha F^2 = -\tfrac{1}{2} a_H^3 F^2 \cdot \alpha^*. \tag{15b}$$

Die geschweifte Klammer der Gleichung (2) bedeutet danach die Polarisierbarkeit des betreffenden angeregten Zustands. Aus den Rydberg-Ritzkorrektionen der Alkalien ergibt sich α^*_{Rumpf} von der Größenordnung 1, während für die angeregten Zustände aus Gleichung (2) im allgemeinen Werte von 10^3 aufwärts folgen (siehe § 3). Darum konnte von einer besonderen Betrachtung des Verhaltens des Atomrumpfes im elektrischen Felde abgesehen werden. Man erhält die Polarisierbarkeit bekanntlich auch, wenn man die Lorentz-Lorenzsche Formel

$$\alpha = \frac{3}{4\pi L} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (n = \text{Brechungsquotient}, \quad (L = \text{Loschmidtsche Zahl})$$

---

[1]) E. Schrödinger, ZS. f. Phys. **4**, 347, 1921.
[2]) A. Th. van Urk, ebenda **13**, 268, 1923.
[3]) N. Bohr, Göttinger Vorträge; Born und Heisenberg, l. c.

auf das Edelgas, das dem betrachteten Alkalimetall im periodischen System benachbart ist, anwendet und den Einfluß der verschiedenen Kernladungen berücksichtigt.

§ 2a. Quantentheoretische Form der Störungsenergie. Ladenburg[1]) und Kramers[2]) haben dem klassischen Ausdruck für das elektrische Moment durch Umdeutung der klassischen Größen eine Form gegeben, die nur quantentheoretische Größen enthält. Für die Störungsenergie ergibt sich danach folgende Formel, die im Grenzfalle großer Quantenzahlen mit der klassischen (2a) identisch wird[3]):

$$\Delta W = -\frac{e^2}{8\pi^2 m} F^2 \left\{ \sum_a \frac{\frac{1}{3} f_a}{\nu_a^2} - \sum_e \frac{\frac{1}{3} f_e}{\nu_e^2} \right\}, \tag{16a}$$

oder wenn man über die f innerhalb einer Multiplettlinie summiert:

$$\Delta W = -\frac{e^2}{8\pi^2 m} F^2 \left\{ \sum_a \frac{\frac{1}{3} \frac{g_a}{g_e} f_a}{\nu_a^2} - \sum_e \frac{\frac{1}{3} f_e}{\nu_e^2} \right\}. \tag{16b}$$

Dabei bezieht sich der Index a auf alle Absorptionslinien, der Index e auf alle Emissionslinien, die von dem betrachteten Zustand ausgehen. g_a ist das statistische Gewicht eines höheren Niveaus, von dem aus Übergänge stattfinden können, g dasjenige des betrachteten Zustands selbst. f bedeutet das Produkt Übergangswahrscheinlichkeit $\times$ Abklingungszeit eines klassischen Oszillators von der betreffenden Frequenz.

Die Größen sind bisher nur für die einfachsten Systeme (Oszillator, Rotator) bekannt[4]); darum ist die quantentheoretische Form der Störungsenergie [Gleichung (16)] nur ausnahmsweise verwendbar, z. B. für den Grundzustand des Natriumatoms. Um den Einfluß der Grundbahn auf die Verschiebung der D-Linien zu erhalten, schreiben wir (16a) in folgender Gestalt:

$$\delta\lambda = 0{,}182 \cdot 10^2 F^2 \lambda^2 \left\{ \sum_a^{1,\infty} \frac{1}{3} \frac{g_a}{g} f_a \lambda_a^2 - \sum_e \frac{1}{3} f_e \lambda_e^2 \right\}. \tag{16c}$$

Die e-Glieder fallen nun weg, und der Index a bezieht sich auf alle Linien der Hauptserie; nach der Termtabelle in § 1 ist $\frac{g_a}{g} = \frac{g_{p_2} + g_{p_1}}{g_s} = 3$.

Nach Ladenburg und Minkowski[5]) folgt aus Messungen der Magnetorotation für die D-Linie

$$f \equiv f_1 = 1$$

[1]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921.
[2]) H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924.
[3]) Gleichung (16) ist der Grenzfall der Dispersionsformel für $\lambda = \infty$.
[4]) F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925.
[5]) Ladenburg und Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

mit einer Unsicherheit von einigen Prozent. Bei einer Feldstärke von 160000 Volt/cm resultiert dann:

$$10^8 \cdot \delta\lambda_{3_1}(D) = 6{,}23 \cdot 10^{-3} + 1{,}796 \cdot 10^6 \sum_a^{\text{II},\infty} f_a \cdot \lambda_a^2. \qquad (17\,a)$$

Nimmt man gemäß dem f-Summensatz [1])

$$\sum_a \frac{g_a}{g} f_a - \sum f_e = \text{Periodizitätsgrad } (= 4)$$

an, daß $\sum_a^{\text{II},\infty} f_a = \frac{1}{3}$ ist, und berücksichtigt den starken Abfall der

$$\lambda_a^2 \; [\lambda_{\text{I}} = 5890\,\text{Å},\ \lambda_{\text{II}} = 3302\,\text{Å},\ \lambda_{\text{Grenze}} = 2412\,\text{Å}],$$

so kann man mit einer Genauigkeit von etwa 0,001 Å für den Anteil der Grundbahn an der Verschiebung der D-Linien schreiben:

$$\delta\lambda_{3_1} = 0{,}007\,\text{Å}. \qquad (17\,b)$$

Für die Resonanzlinien der übrigen Alkalien dürften ähnliche Verhältnisse vorliegen.

§ 3. Ergebnisse. Es ist wahrscheinlich, daß die klassische Störungsformel (2) nur asymptotische Geltung besitzt, und daß das Verhalten des Atoms in einem schwachen elektrischen Felde durch die Übergangswahrscheinlichkeiten gemäß Gleichung (16) bestimmt ist. Gleichung (2) ist aber insbesondere dadurch beeinträchtigt, daß manche in ihr vorkommenden Größen $\left[\frac{\omega_2}{\omega_1}, \frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)\right]$ in vielen Fällen unbekannte Parameter darstellen, die man eher umgekehrt aus den Messungen des Starkeffekts unter Voraussetzung von Gleichung (2) berechnen könnte. Denn die Abschätzung der Periheldrehung nach dem Kugelschalenmodell ist bei tieferem Eindringen des Leuchtelektrons in den Atomrest sehr roh; $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ ist dann ~ 1, also $\operatorname{cotg} \pi \frac{\omega_2}{\omega_1} \gg 1$; in diesem Gebiet ist aber Gleichung (2) empfindlich gegen Variationen von $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ und verlangt exakte Werte. Mitunter wird man den Wert von ω_2 durch eine Korrespondenzbetrachtung genauer festlegen können. Denn, falls nicht die betreffende Bahn ein s- oder Grundterm ist, korrespondieren der mechanischen Partialschwingung ω_2 zwei optische Frequenzen ν, die zu einem Absorptions- und Emissionsübergang $\Delta k = \pm 1$ von dem betrachteten Zustand aus gehören, und ω_2 ist ein Mittelwert der beiden ν. Ferner ist die Normierung von r, j und k, und damit der Wert der Winkelfaktoren von $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{T}$ nicht sicher. Die mit verschiedenen Normierungen berechneten Werte der

[1]) F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925.

letzteren zeigen bei den p- und d-Termen aber nur Abweichungen von einigen Prozenten untereinander.

Falls es sich nicht um einen s- oder p_1-Term handelt, wird die Bahn durch das Feld in mehrere Teilniveaus aufgespalten; beobachtet ist aber nur der Schwerpunkt der verschobenen Linie. Im folgenden ist als mittlere Verschiebung zum Vergleich mit der Messung das arithmetische Mittel der theoretischen elektrischen Komponenten angegeben; die Berücksichtigung der theoretischen Intensitäten zur Berechnung des Schwerpunkts liegt innerhalb der Genauigkeit von Gleichung (2).

a) Lithium; II. Nebenserie.

Serien-Bezeichnung	Wellenlänge λ in Å	Feldstärke F in kV/cm	Verschiebung $\Delta\lambda$ exp.	Verschiebung $\Delta\lambda$ theor.	$\frac{\omega_4}{\omega_2}$	Beobachter
$5_1 \rightarrow 2_2$	4273	80	1,2	1,07	0,01	Lüssem[1])
$6_1 \rightarrow 2_2$	3986	80	3,3	3,40	0,08	

Die folgende Tabelle gibt nur die Rechendaten für die Ausgangsbahnen, weil der Einfluß des Endterms zu vernachlässigen ist ($\sim 0{,}005$ Å). Die Periheldrehung ist mittels Kugelschalenmodell berechnet worden; $s = 1{,}48$ [siehe Gleichung (14)].

Bahn	n^*	k	$\frac{\omega_1}{\omega_2}$	$\frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$	$\mathfrak{C}$	$\mathfrak{D}$
5_1	4,6	0,5	0,835	$-0{,}425$	$-2{,}58 \cdot 10^5$	$9{,}45 \cdot 10^5$
6_1	5,6				$-1{,}03 \cdot 10^6$	$3{,}65 \cdot 10^6$

b) Lithium; III. Nebenserie.

	λ	F	$\Delta\lambda$ exp.	$\Delta\lambda$ theor.	$\frac{\omega_4}{\omega_2}$	Beobachter
$5p \rightarrow 2p$	4148	80	7,8	$7{,}6_5$	0,02 p_2 0,07 p_2 0,05 p_1	Stark[2])
$6p \rightarrow 2p$	3922	80	16,0	(25)	0,15 p_2 0,45 p_2 0,31 p_1	

Bei dem Gliede $4p \rightarrow 2p$ (λ 4636) gibt Stark an, ohne Bezeichnung der Feldstärke, daß die Verschiebung „eben feststellbar“ wäre. Formel (2) ergibt für $F = 80$ kV/cm eine Verschiebung von knapp 2 Å. Der

[1]) Lüssem, Ann. d. Phys. **49**, 865, 1916.
[2]) J. Stark, ebenda **48**, 215, 1915.

theoretische Wert der Verschiebung von λ 3922 ist eingeklammert worden, um anzudeuten, daß in diesem Falle die Energieformel (2) nicht anwendbar ist; wie die Werte von $\frac{\omega_4}{\omega_2}$ zeigen, ist man bei der angewandten Feldstärke nicht mehr im rein quadratischen Gebiet.

Bahn	n^*	k	α^*	$\frac{\omega_2}{\omega_1}$	$\frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$	$\mathfrak{C}$	$\mathfrak{D}$
5_2	4,96	1,5	0,5	0,162	— 0,65	$1{,}73 \cdot 10^5$	$2{,}12 \cdot 10^6$
6_2	5,96			0,163	— 0,65	$1{,}72 \cdot 10^6$	$7{,}90 \cdot 10^6$

c) Natrium. I. Nebenserie.

	λ	F	$\Delta\lambda$ exp.	$\Delta\lambda$ theor.	$\frac{\omega_4}{\omega_2}$	Beobachter
$4_3 \rightarrow {}^3_2{}^2$	5688,3	23	(0,5) *)	$0{,}5_5$	$< 0{,}01$	Stark und Hardtke [1]
$4_3 \rightarrow {}^3_2{}^1$	5682,9		(0,5) *)	$0{,}5_5$		
$5_3 \rightarrow {}^3_2{}^2$	4983,5	23	1,2	2,4	0,02 — 0,08 (d_3)	
$5_3 \rightarrow {}^3_2{}^1$	4979,5		1,2	2,4	0,04 — 0,10 (d_2)	

*) Geschätzt.

Bahn	n^*	k	α^*	$\frac{\omega_2}{\omega_1}$	$\frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$	$\mathfrak{C}$	$\mathfrak{D}$	$\overline{\{\}}$
4_3	3,99	2,5	1,7	0,024	— 0,060	$4{,}63 \cdot 10^5$	$9{,}14 \cdot 10^5$	$0{,}26\,\mathfrak{C} + 0{,}67\,\mathfrak{D}$
5_3	4,99	2,5		0,025	— 0,061	$2{,}57 \cdot 10^6$	$5{,}47 \cdot 10^6$	

α^* ist aus den bei Paschen-Götze angegebenen d-Termen berechnet. Die Diskrepanz bei $5_3 \rightarrow 3_2$ ist ungeklärt; die Voraussetzungen der Theorie, die hier keinen Parameter verfügbar hat, müßten gut erfüllt sein; nach den Werten $\frac{\omega_4}{\omega_2}$ befindet man sich auch noch hauptsächlich im quadratischen Gebiet.

d) Natrium. Hauptserie.

Das allgemeine Bild der Aufspaltung wird durch Fig. 3 schematisch dargestellt [2]).

Die quantitativen Angaben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt

[1]) Stark und Hardtke, Ann. d. Phys. **58**, 712, 1919.

[2]) Vgl. die Figuren in der erwähnten Abhandlung von R. Ladenburg und H. Kopfermann.

	λ	F	$\Delta\nu$				$\frac{\omega_1}{\omega_2}$	Beobachter
			$(3p)$	$(3s)$	theor.	exp.		
$3_{2\,2} \rightarrow 3_1$	5890	160	{0,037} {0,024}	0,007	{0,030 {0,017	0,025 ± 0,003 0,0 ± 0,005	$\sim 0{,}3 \cdot 10^{-5}$	Ladenburg[1]
$3_{2\,1} \rightarrow 3_1$	5896	160	0,032		0,025	0,025		

Für $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ ist $\frac{2}{3}$ gesetzt worden; diesen Wert hatte der Verfasser aus einer direkten Berechnung[2]) der 3_2-Bahn unter Zugrundelegung der Potentialkurve von Fues gewonnen; man erhält fast genau denselben Wert, wenn man für ω_2 das arithmetische Mittel der beiden korrespondierenden optischen Frequenzen ($3_3 \rightarrow 3_2$; $3_2 \rightarrow 3_1$) annimmt.

Für $\frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$ ist in Ermangelung eines besseren Anhalts jedoch der aus dem Kugelschalenmodell berechnete Wert genommen ($= -0{,}18$). Benutzt man auch für $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ den auf letztere Weise berechneten Wert ($= 0{,}80$), so wird die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bedeutend schlechter; die theoretischen Verschiebungen sind etwa 50 Proz. zu groß.

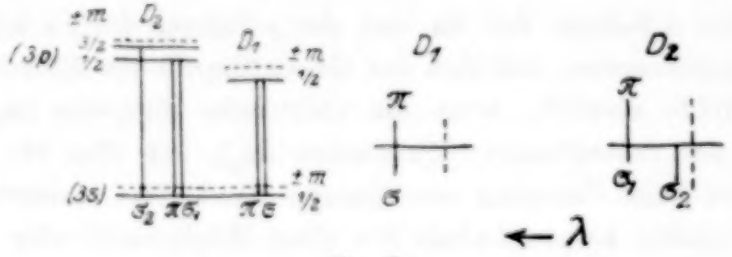


Fig. 3.

Für die Verschiebung der Grundbahn [$\Delta\lambda_{3_1}$] ist der aus der Dispersionsformel berechnete Wert eingesetzt worden; Gleichung (2) gibt dieselbe Größenordnung, ist aber unsicherer.

Die Verschiebung der π-Komponente von D_2 kommt nach der Theorie in leidlicher Übereinstimmung mit dem Experiment heraus. Die von der Theorie geforderten beiden σ-Komponenten sind nicht getrennt beobachtet worden. Zur Deutung seiner Versuche nimmt Ladenburg auf Grund der Theorie die tatsächliche Existenz der beiden σ-Komponenten an, von denen die eine so stark wie die π-Komponente verschoben wird und die

[1]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924; Berl. Ber. 1925.
[2]) W. Thomas, ZS. f. Phys. **24**, 169, 1924.

Intensität 1 besitzt (σ_1) und die andere, weniger verschobene, die Intensität 3 hat (σ_2). Dann ergibt sich aus den alten Messungen und den neuen Untersuchungen über die anomale Dispersion, daß die Komponente σ_2 garnicht verschoben wird, bezw. daß die Verschiebung kleiner ist als etwa $\pm \frac{1}{5}$ der Verschiebung der π-Komponente. Unsere Rechnung, die allerdings wegen der Unsicherheit von $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ labil ist, ergibt dagegen für die Verschiebung von σ_2 etwa $\frac{1}{2}$ der Verschiebung der π-Komponente.

Das allgemeine Zerlegungsbild von D_1 ist durch die Beobachtung bestätigt. Es wurde eine π- und eine σ-Komponente beobachtet; „ein Unterschied zwischen beiden Komponenten war nicht zu erkennen; vielmehr werden beide Komponenten anscheinend gleich stark und ebenso weit wie die π-Komponente von D_2 nach Rot verschoben". Die Theorie gibt die Verschiebung von D_1 etwas kleiner als die der π-Komponente von D_2.

	n^*	k	j	$\frac{\omega_2}{\omega_1}$	$\frac{\partial}{\partial k}\left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)$	$\mathfrak{C}$	$\mathfrak{D}$
3_{22} / 3_{21}	2,12	1,5	2 / 1	$\frac{2}{3}$	$-0{,}18$	28	1180

Bei den d-Bahnen des Na und den p-Bahnen des Li ist im vorangehenden angenommen, daß sich der Gesamtimpuls des Atoms auch dann noch im Felde einstellt, wenn die elektrische Frequenz (ω_4) groß ist gegenüber der inneratomaren Präzession (ω_3), daß also die Multiplettstruktur erst beim Übergang zum linearen Starkeffekt zerstört wird. Die Messungen gaben keinen Anhalt für diese Möglichkeit oder die andere, dem Paschen-Back-Effekt analoge, daß noch im Gebiet des quadratischen Starkeffekts die Kopplung zwischen Rumpf und Leuchtelektron zerstört wird. Im letzteren Falle würde sich die Bahnebene mit ihrem Drehimpuls k selbst einstellen und um die Feldachse präzessieren. Die Komponente von k in der Feldrichtung m_k gehorcht der Landéschen Ungleichung

$$-|k-\tfrac{1}{2}| \leqslant m_k \leqslant +|k-\tfrac{1}{2}|.$$

Man erhält die Störungsenergie für diesen Fall aus (2), wenn man $\vartheta = 0$ setzt. Die Zahlen für diese Möglichkeit sind nicht mitgeteilt worden, weil in den erwähnten Beispielen die Abweichungen von den in den Tabellen gegebenen Werten innerhalb der Genauigkeit der obigen Rechnungen liegen. Im Hinblick auf die quantentheoretische Deutung der Störungsformel [Dispersionsformel (16)] kann man diesen rechnerischen

Befund für den Schwerpunkt der verschobenen Linie als exakt vermuten. Wie die verschiedene Beeinflussung von D_1 und D_2 zeigt, stellt sich bei den p-Termen des Na das Gesamtatom im Felde ein; hier ist auch die natürliche Aufspaltung groß gegen die elektrische (6 Å gegen $\sim 0{,}02$ Å). Ob derselbe Fall bei den s-Termen des Li vorliegt, kann zweifelhaft sein. Rechnet man mit der Einstellung der Bahnebene, so geht die oben angegebene Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie verloren; man kann hieraus aber nicht mit Sicherheit schließen, daß die Kopplung zwischen Rumpf und Leuchtelektron noch vorhanden ist, weil die Berechnung von $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ nach dem Kugelschalenmodell Unsicherheiten einschließt.

Zur Störungsmechanik der Molekülmodelle.

Von **Lucy Mensing** in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1925.)

Für eine spezielle Klasse von zweiatomigen Molekülen, bei denen die Elektronen des einen Atoms nicht gleichzeitig auch um den Kern des zweiten laufen, wird gezeigt, daß im allgemeinen der Elektronenimpuls im Mittel in die Richtung der Kernverbindungslinie fällt. Es gibt einige spezielle Modelle, bei denen er senkrecht steht. Ein schiefer Elektronenimpuls ist quantentheoretisch nicht möglich.

In einer Arbeit über die Bandenformel für zweiatomige Moleküle rechnen Kramers und Pauli[1]) zunächst mit einem Elektronenimpuls, der schief steht zur Verbindungslinie der Molekülkerne. Für eine spezielle Molekülklasse soll darum hier untersucht werden, was für Lagen des Elektronenimpulses mechanisch und spezieller quantenmäßig möglich sind. Dafür sind zunächst die möglichen Bewegungstypen der beiden Atome des Moleküls gegeneinander aufzusuchen. Dabei soll nach dem von Nordheim[2]) zur Untersuchung der möglichen H_2-Modelle angewandten Verfahren vorgegangen werden: Das Molekül werde adiabatisch aus zwei Atomen zusammengesetzt und die mechanisch und insbesondere quantenmäßig zulässigen Bewegungsformen nach den Regeln der Störungstheorie ermittelt. Falls bei Annäherung der Atome der Bewegungstypus erhalten bleibt, bleiben auch die Quantenlösungen und damit die Aussagen über den Elektronenimpuls bestehen. Daraus ergibt sich sofort, daß die folgenden Überlegungen nur für solche Moleküle gelten, bei denen die Elektronen des einen Atoms sich nicht gleichzeitig auch um den Kern des anderen bewegen.

§ 1. Fall gleicher Atome. Als einfachsten Fall betrachten wir zunächst unter diesem Gesichtspunkt die H_2-Modelle aus zwei Kreisbahnatomen im gleichen Quantenzustand. Nordheim hat in der obenerwähnten Arbeit gezeigt, daß auch im gestörten System die Elektronenbahnen in erster Näherung Kreisbahnen sind. Die Exzentrizitäten sind also im gestörten System in erster Näherung Null.

---

[1]) ZS. f. Phys. **13**, 351, 1923.
[2]) Ebenda **19**, 69, 1923.

Es bedeute:

d	Abstand der beiden Kerne,
x, y, z / x', y', z'	Kartesische Koordinaten jedes Elektrons in einem System mit dem zugehörigen Kern als Ursprung,
a	Radius der Bahn,
i	Neigungswinkel der Bahn,
$2\pi w_1$	mittlere Anomalie,
$2\pi w_3$	Knotenlänge von der x-Achse,
J_1	2π. Drehimpuls der Elektronen eines Atoms,
J_3	2π. Drehimpuls um die Verbindungslinie der Kerne.

Mit einem Strich versehen sollen sich diese Größen auf das zweite Atom beziehen. — Ferner setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} w_i &= \bar{w}_i + \bar{w}_i' & \bar{w}_i &= \frac{w_i + w_i'}{2} \\ w_i' &= \bar{w}_i - \bar{w}_i' & \bar{w}_i' &= \frac{w_i - w_i'}{2} \\ J_i &= \frac{\bar{J}_i + \bar{J}_i'}{2} & \bar{J}_i &= J_i + J_i' \\ J_i' &= \frac{\bar{J}_i - \bar{J}_i'}{2} & \bar{J}_i' &= J_i - J_i' \end{aligned}\right\} \quad i = 1,3 \qquad (1)$$

$$\cos i = p = \frac{J_3}{J_1};\ \cos i' = p' = \frac{J_3'}{J_1'}. \qquad (2)$$

Für das System der beiden Atome ist die Störungsfunktion erster Ordnung in der Entwicklung nach Potenzen von $\frac{a}{d}$

$$H_3 = \frac{e^2}{d^3}(x x' + y y' - 2 z z'). \qquad (3)$$

Nach Einführung der Winkelvariablen und Mittelung über $\bar{w}_1$ und ohne den von Nordheim (l. c.) gemachten Ansatz der Phasenbeziehung für $\bar{w}_3'$ erhält man hierfür:

$$\bar{\bar{H}}_3 = C\,\{(1 + p\,p')\cos 4\pi\,\bar{w}_1'\cos 4\pi\,w_3' - (p' + p)\sin 4\pi\,\bar{w}_1'\sin 4\pi\,\bar{w}_3' - 2\sqrt{(1-p^2)(1-p'^2)}\cos 4\pi\,\bar{w}_1'\}, \qquad (4)$$

wo

$$C = \frac{e^2 a^2}{2 d^3}. \qquad (5)$$

Aus der Form der Störungsfunktion läßt sich über die allgemeinste Bewegung folgendes aussagen: Sie besteht erstens in einer Schwankung der Neigungswinkel i, verbunden mit einer Änderung des Abstandes $4\pi\,\bar{w}_3'$ der Knotenlinien der Bahnen; zweitens in einer Präzession des

ganzen Moleküls um die z-Achse, der sich eine in $\bar{w}_3'$ periodische Schwankung überlagert. Infolge der Präzession ergibt sich also im Mittel nur ein der Größe nach schwankender Impuls in Richtung der Kernverbindungslinie.

Wir untersuchen, ob es spezielle Modelle gibt, bei denen keine Präzession vorliegt, für die also $\frac{\partial \bar{H}_3}{\partial \bar{J}_3} = \dot{\bar{w}}_3 = 0$.

Dies ist erstens der Fall, wenn $p = 0$, also bei ebenen Modellen. Diese fallen unter die von Nordheim (l.c.) behandelte Klasse symmetrischer Modelle mit $\bar{J}_3' = 0, \bar{w}_3' = \text{const}$. Davon sind stabil hinsichtlich $\bar{J}_3', \bar{w}_3'$ die Modelle mit verschiedenem Umlaufsinn der Elektronen und dem Gesamtimpuls Null; während die beiden Modelle mit dem Impuls $2h$ senkrecht zur Kernverbindungslinie nicht stabil sind. Ferner gibt es aber noch eine von Nordheim nicht erwähnte Klasse von symmetrischen Modellen, bei denen keine Präzession stattfindet, bei denen so die Möglichkeit einer senkrechten Impulskomponente gegeben ist. Diese Klasse von Modellen erhält man durch folgende spezielle Lösung der Bewegungsgleichungen $\frac{\partial \bar{H}_3}{\partial \bar{w}_3} = -\dot{\bar{J}}_3 = 0, \frac{\partial \bar{H}_3}{\partial \bar{J}_3} = \dot{\bar{w}}_3 = 0$:

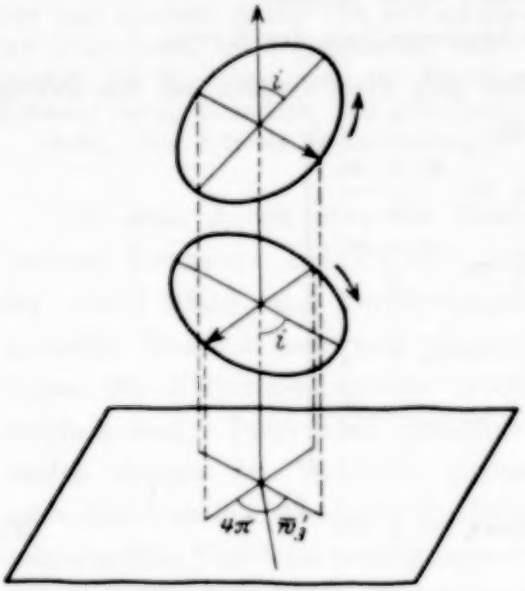


Fig. 1.

$$\left.\begin{aligned} \bar{J}_1' &= 0\,;\; 2\pi\,\bar{w}_1' = \begin{cases} 0 \\ \pi, \\ \frac{\pi}{2} \end{cases} \\ \bar{J}_3 &= 0\,;\; 2\pi\,\bar{w}_3 = \text{const}, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

daraus folgt:

$$p = -p' = \frac{\bar{J}_3'}{\bar{J}_1}, \tag{7}$$

d. h. die beiden Bahnebenen sind unter demselben Winkel geneigt bei verschiedenem Umlaufsinn des Elektrons. Der Elektronenimpuls in Richtung der Kernverbindungslinie ist Null; die Winkelhalbierende der Knotenlinien ist fest, während der Winkel zwischen den Knotenlinien und der Neigungswinkel der Bahnen periodisch schwanken (Fig. 1).

Um zu untersuchen, ob hierbei im Mittel ein senkrechter Elektronenimpuls herauskommt, ist diese Bewegungsform genauer zu diskutieren: (6) und (7) in (4) eingesetzt ergibt:

$$\Phi = -(1-p^2)\cos 4\pi \bar{w}_1' \{\cos 4\pi \bar{w}_3' - 2\} \tag{8}$$

mit der Abkürzung

$$\Phi = -\frac{\bar{H}_3}{C}. \tag{9}$$

Wir behandeln die energetisch stabile Lösung mit $4\pi \bar{w}_1' = 0$. (Bei der dynamisch stabilen Lösung, $4\pi \bar{w}_1' = \pi$, hat nur die Energie das entgegengesetzte Zeichen, während alles andere ungeändert gilt.) Aus (8) folgt $0 \leqq \Phi \leqq 3$. Die verschiedenen Bewegungsformen ergeben sich aus der Form der Kurve (8) bei verschiedenem Φ. Die Quantenlösungen erhält man aus der Bedingung

$$J^* = \oint \bar{J}_3' \, d\bar{w}_3' = \bar{J}_1 \oint \sqrt{\frac{2 - \cos 4\pi \bar{w}_3' - \Phi}{2 - \cos 4\pi \bar{w}_3'}} \, d\bar{w}_3' = n^* . h. \tag{10}$$

Es ergeben sich folgende Fälle:

a) $\Phi = 0$, $p = 1$, $J^* = \bar{J}_1$ (Quantenlösung, Impuls = 0),

b) $0 < \Phi < 1$.

Die Kurve (8) ist offen und periodisch, vom Typus der Fig. 2b. Es findet also Rotationsbewegung statt. Die Knotenlinien der beiden Atome drehen sich in entgegengesetztem Sinn gleich schnell. Während der Winkel $4\pi \bar{w}_3'$ zwischen ihnen von 0 bis 2π wächst, schwankt der Neigungswinkel der Bahnebenen zwischen einem größten und einem kleinsten Wert einmal hin und her. Der Impuls nimmt währenddessen nacheinander die gleichen positiven und negativen Werte an, ist also im Mittel Null.

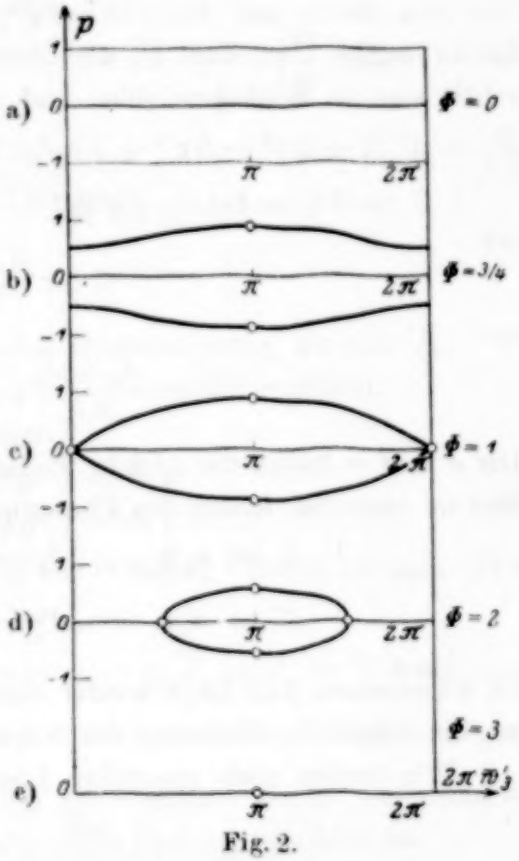


Fig. 2.

c) $\Phi = 1$. Fig. 2c.

Es ist erstens eine Bewegung vom Typus b) möglich (keine Quantenlösung). Zweitens entspricht der Doppelpunkt $p = 0$, $4\pi \bar{w}_3' = 0$ einem der schon bekannten ebenen Quantenmodelle.

d) $1 < \Phi < 3$. Fig. 2d.

Die Kurve ist geschlossen. Der Winkel $4\pi\overline{w}'_3$ pendelt um den Wert π. Der Impuls nimmt abwechselnd positive und negative Werte an, ist also im Mittel wieder Null.

e) $\Phi = 3$.

Die Kurve hat sich in den Punkt $p = 0$, $4\pi\overline{w}'_3 = \pi$ zusammengezogen, der dem schon bekannten ebenen Modell mit dem Gesamtimpuls Null entspricht.

§ 2. Fall ungleicher Atome. Als einfachsten Fall betrachten wir zunächst wieder zwei H-Atome in Kreisbahnen aber in verschiedenem Quantenzustand. Bei Berechnung der Energie der Wechselwirkung ist über beide Elektronenumläufe zu mitteln. In der Entwicklung der Störungsfunktion nach Potenzen von $\frac{a}{d}$ $(H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + \cdots)$ verschwinden beim Mitteln die Ausdrücke mit $\left(\frac{a}{d}\right)^3$ und $\left(\frac{a}{d}\right)^4$ $(\overline{H}_3 = \overline{H}_4 = 0)$.

Das von Born und Heisenberg[1]) für solche Fälle angegebene Verfahren ergibt hier, daß $\overline{H}_5$ als Störungsfunktion zu wählen ist. Dafür erhält man in Winkelvariablen und nach Mittelung über w_1, w'_1:

$$\overline{H}_5 = C\{1 - 5p^2 - 5p'^2 + 17p^2p'^2 + 2\cos^2 4\pi\overline{w}'_3(1-p^2)(1-p'^2) - 16\cos 4\pi\overline{w}'_3 \cdot pp'\sqrt{(1-p^2)(1-p'^2)}\}, \tag{11}$$

wo

$$C = \frac{3e^2a^2a'^2}{16d^5} \tag{12}$$

und

$$p = \frac{\overline{J}_3 + \overline{J}'_3}{2J_1}, \quad p' = \frac{\overline{J}_3 - \overline{J}'_3}{2J'_1}.$$

Die J und w haben die gleiche Bedeutung wie in § 1. J_1, J'_1 und $\overline{J}_3$ sind zu quanteln, ferner das Phasenintegral über $\overline{J}'_3$:

$$J_1 = n_1 h, \qquad J_3 = n_3 h,$$
$$J'_1 = n'_1 h, \qquad J^* = \oint \overline{J}'_3 \, d\overline{w}'_3 = n^* h.$$

Im allgemeinen Fall liegt wieder eine Präzession vor, es ist also wieder nur ein Impuls in Richtung der Kernverbindungslinie möglich.

Wir fragen nach speziellen Lösungen ohne Präzession, für die also

$$\frac{\partial \overline{H}_5}{\partial \overline{J}_3} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{J_1}\frac{\partial \overline{H}_5}{\partial p} + \frac{1}{J'_1}\frac{\partial \overline{H}_5}{\partial p'}\right) = \dot{\overline{w}}_3 = 0.$$

[1]) Ann. d. Phys. **74**, 1, 1924.

Die Gleichung ist erfüllt, wenn $\frac{\partial \overline{H}_5}{\partial p} = 0$ und $\frac{\partial \overline{H}_5}{\partial p'} = 0$. Dann ist aber auch

$$\frac{\partial \overline{H}_5}{\partial \overline{J}_3'} = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{J_1}\frac{\partial \overline{H}_5}{\partial p} - \frac{1}{J_1'}\frac{\partial \overline{H}_5}{\partial p'}\right\} = \dot{\overline{w}}_3' = 0;$$

die Winkel $\overline{w}_3$ und $\overline{w}_3'$ sind beide konstant. Das hat zur Folge, daß auch $\overline{J}_3'$ konstant sein muß, also $\frac{\partial \overline{H}_5}{\partial \overline{w}_3'} = 0$. Wie man leicht nachrechnet, hat diese letzte Gleichung die Lösungen

$$\sin 4\pi \overline{w}_3' = 0, \qquad 4\pi \overline{w}_3' = \begin{cases} 0 \\ \pi \end{cases} \tag{13a}$$

und

$$\cos 4\pi \overline{w}_3' = \frac{4pp'}{\sqrt{(1-p^2)(1-p'^2)}}. \tag{13b}$$

Alle mechanischen Bahnen ohne Präzession erhält man also aus

$$\frac{\partial \overline{H}_5}{\partial p} = \frac{\partial \overline{H}_5}{\partial p'} = 0 \tag{14}$$

in Verbindung mit (13a) oder (13b). Mit $4\pi \overline{w}_3' = \begin{cases} 0 \\ \pi \end{cases}$ ergibt (14) die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} -p(7-19p'^2)\sqrt{(1-p^2)(1-p'^2)} \pm 8p'(2p^2-1)(1-p'^2) &= 0, \\ -p'(7-19p^2)\sqrt{(1-p^2)(1-p'^2)} \pm 8p(2p'^2-1)(1-p^2) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die reellen Lösungen sind:

$p = p' = 0$ (Quantenlösung),

$p = \pm p'$; $p = \pm\sqrt{\frac{3}{7}}$ (keine Quantenlösung, da sich $\overline{J}_3$, $\overline{J}_3'$ nicht ganzzahlig ergeben).

Mit (13b) ergibt (14) die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} p(1+3p'^2) &= 0, \\ p'(1+3p^2) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

die als einzige reelle Lösung $p = p' = 0$ haben. Dafür ist nach (13b)

$$\cos 4\pi \overline{w}_3' = 0.$$

Die drei Quantenlösungen mit $p = p' = 0$, $\overline{J}_3 = \overline{J}_3' = 0$, $4\pi \overline{w}_3' = 0$ bzw. $= \pi$ bzw. $= \frac{\pi}{2}$ untersuchen wir noch auf ihre Stabilität: Damit die Lösung stabil ist, muß $H(\overline{J}_3', \overline{w}_3')$ als Funktion beider Variablen bei festem $\overline{J}_3 = 0$ ein Extremum haben. Die Bedingung dafür ist:

$$\left\{\frac{\partial^2 \overline{H}_5}{\partial \overline{J}_3'^2}\cdot\frac{\partial^2 \overline{H}_5}{\partial \overline{w}_3'^2} - \frac{\partial^2 \overline{H}_5}{\partial \overline{J}_3' \partial \overline{w}_3'}\right\}_{p=p'=0} > 0.$$

Durch eine elementare Rechnung ergibt sich, daß sie im Falle $4\pi\overline{w}'_3 = \pi$ immer erfüllt ist, im Falle $4\pi\overline{w}'_3 = \frac{\pi}{2}$ nie, und im Falle $4\pi\overline{w}'_3 = 0$ nur für

$$\frac{J_1}{J'_1} > \frac{8+\sqrt{15}}{7} \backsim 1{,}7$$

oder

$$\frac{J_1}{J'_1} < \frac{8-\sqrt{15}}{7} \backsim 0{,}6.$$

Wir lassen jetzt die Einschränkung fallen, daß nur ein Elektron im Atom vorhanden ist. Die Atome seien jetzt Systeme aus Kern und Elektronen, die nicht alle in einer Ebene angeordnet zu sein brauchen. Es sollen

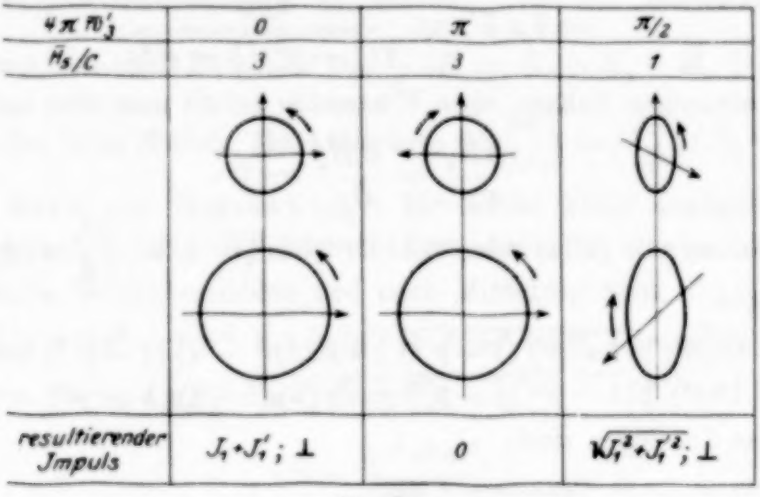


Fig. 3.

wieder die Elektronen des einen Atoms sich nicht zugleich um das andere bewegen. Wir machen ferner die Annahmen, daß die Atome keine Dipole haben sollen und daß sie symmetrisch sind in bezug auf die Achse, in die der Elektronenimpuls fällt. Diese letzte Voraussetzung wird nach Mittelung über die Elektronenbewegung im allgemeinen erfüllt sein. — Die Berechnung der Energie ψ der Wechselwirkung zweier solcher Atome ist in verschiedenen Arbeiten durchgeführt, darum sei hier nur das Ergebnis angegeben: Mit den Bezeichnungen

ξ, η, ζ elektrische Hauptachsen des Atoms,

$\Theta_1 = \Sigma e_i \xi_i^2 = \Theta_2 = \Sigma e_i \eta_i^2$, $\Theta_3 = \Sigma e_i \zeta_i^2$ elektrische Trägheitsmomente,

A, A' Quadrupolkonstanten, $A = \Theta_3 - \Theta_1$, $A' = \Theta'_3 - \Theta'_1$,

w Winkel zwischen den Knotenlinien,

$\rho = \cos i$; i, i' Winkel zwischen Verbindungslinie und ausgezeichneter Achse der Atome

ergibt sich:

$$\mathfrak{P} = \frac{3AA'}{4d^6}\{1 - 5p^2 - 5p'^2 + 17p^2p'^2 + 2(1-p^2)(1-p'^2)\cos^2 w - 16pp'\sqrt{(1-p^2)(1-p'^2)}\cos w\}. \quad (17)$$

Die Störungsfunktion ist also die gleiche wie bei zwei Atomen mit je einem Elektron in ebener Bahn. In bezug auf die Richtung des resultierenden Elektronenimpulses gilt also hier das gleiche wie oben in dem spezielleren Fall.

§ 3. Weitere Wechselwirkungskräfte. Die Stabilität der untersuchten Modelle kann unter Umständen noch durch andere als die bisher betrachteten Wechselwirkungskräfte beeinflußt werden. Wir untersuchen zunächst die Wechselwirkung der magnetischen Dipole, die durch den Elektronenumlauf erzeugt werden. Die Betrachtungen gelten dabei allgemeiner für jede gegenseitige Beeinflussung von zwei Dipolen, bei denen Dipolmoment und Elektronenimpuls die gleiche Richtung haben.

Die Energie zweier Dipole mit den Momenten $\mathfrak{M}$ bzw. $\mathfrak{M}'$ und dem Abstand d beträgt

$$\mathfrak{P} = -\left(\mathfrak{M}, (\mathfrak{M}' \operatorname{grad}) \operatorname{grad} \frac{1}{d}\right) = \frac{|\mathfrak{M}|\,|\mathfrak{M}'|}{d^3}\{-2\cos i\cos i' + \sin i \sin i' \cos\varphi\}, \quad (18)$$

wo i, i', φ die Neigungswinkel und den Winkel zwischen den Dipolmomenten bedeuten. Da Elektronenimpuls und Dipolmoment die gleiche Richtung haben sollen, haben wir hierfür in Winkelvariablen:

$$\mathfrak{P} = C\{-2pp' + \sqrt{(1-p^2)(1-p'^2)}\cos 4\pi\overline{w}'_3\}, \quad (18a)$$

wo

$$C = \frac{|\mathfrak{M}|\,|\mathfrak{M}'|}{d^3}, \qquad p = \frac{\overline{J}_3 + \overline{J}'_3}{2J_1}, \qquad p' = \frac{\overline{J}_3 - \overline{J}'_3}{2J'_1}.$$

Die J und w haben die gleiche Bedeutung wie früher. Für $\overline{w}_3 = \text{const}$, $\overline{w}'_3 = \text{const}$ gibt es im Falle $|\mathfrak{M}| \neq |\mathfrak{M}'|$ nur die Modelle:

a) $p = p' = 0$, $4\pi\overline{w}'_3 = 0$, $\frac{\mathfrak{P}}{C} = 1$

b) $p = p' = 0$, $4\pi\overline{w}'_3 = \pi$, $\frac{\mathfrak{P}}{C} = -1$

c) $p = \mp p' = 1$, $\frac{\mathfrak{P}}{C} = \mp 2$

Beim Modell a) steht der Elektronenimpuls senkrecht zur Verbindungslinie, es ist stabil nur für $\frac{J_1}{J'_1} > 2 + \sqrt{3}$ bzw. $< 2 - \sqrt{3}$. Modell b) hat den Impuls Null und ist immer stabil. Bei c) ist der Impuls Null oder hat die Richtung der Verbindungslinie.

Im Falle von zwei gleichen Atomen, $|\mathfrak{M}| = |\mathfrak{M}'|$, $J_1 = J_1'$ haben wieder erstens die Modelle mit $p = 0$, $p' = 0$, $4\pi \overline{w}_3' = 0$ bzw. π keine Präzession; davon ist wieder das Modell mit senkrechtem Impuls instabil. Zweitens führen die Modelle mit $\overline{w}_3' = \text{const}$, $p = -p'$ keine Präzession aus. Man findet leicht, daß der resultierende Elektronenimpuls wieder immer im Mittel Null ist.

Es sei noch die Größenordnung der verschiedenen Störungsenergien angegeben: Für Wasserstoff ist das magnetische Moment $|\mathfrak{M}| = \frac{e_{\text{elm}}}{m} \cdot \frac{n\,h}{4\pi}$. Die Störenergie wird im wesentlichen durch den Faktor C gegeben; es ist

$$C_{\text{Magn. }H} = \frac{0{,}85 \cdot 10^{-40}}{d^3}\, n \cdot n'.$$

(n, n' = Hauptquantenzahlen). Für die in § 1 und 2 behandelten Fälle ist nach (5) und (11)

$$C_{\text{el. Dipol}} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-36}}{d^3}\, n^4 \text{ (zwei gleiche H-Atome)},$$

$$C_{\text{el. Quadry}} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-53}}{d^5}\, n^4 n'^4 \text{ (zwei } H\text{-Atome in verschiedenem Quantenzustand)}.$$

Für hinreichend großes d ($d > 10^{-6}$) kann die magnetische Störungsenergie von derselben Größe werden wie die elektrische Quadrupolwirkung. Die Stabilität kann nur bei einigen Modellen, bei denen sich die Stabilitätsbedingungen dieses Paragraphen nicht ganz mit denen des § 2 decken, beeinflußt werden. Endlich wurde noch die Wirkung der Dipole berechnet, die die Atome ineinander induzieren, nach dem Verfahren von Debye[1]). Man erhält dabei auch keine neuen Modelle mit einem Impuls senkrecht zur Kernverbindungslinie.

Zusammenfassung. Bei den behandelten Molekülmodellen hat sich ergeben, daß der Drehimpuls im allgemeinen die Richtung der Verbindungslinie der beiden Atome hat. Bei einem der ebenen Modelle ist der Impuls senkrecht zur Verbindungslinie gerichtet; dieses Modell ist für Moleküle aus zwei gleichen Atomen instabil; bei zwei verschiedenen Atomen kann es für bestimmte Werte des Verhältnisses J_1/J_1' der beiden Einzelimpulse stabil sein. Außerdem gibt es bei den letzten Molekülen noch ein instabiles Modell, bei dem beide Einzelimpulse senkrecht stehen und einen Winkel von $\pi/2$ gegeneinander haben. Es gibt keine Quantenlösungen, denen schiefe Impulse entsprechen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik in Hamburg im Winter 1923/24 ausgeführt.

[1]) Phys. ZS. **21**, 180, 1920.

Beitrag zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien[1]).

Von **Lucy Mensing** in Göttingen.

(Eingegangen am 1. September 1925.)

Nach der Mechanik gestörter Systeme ergibt sich, daß die Wechselwirkung zwischen gleichen Atomen im gleichen Quantenzustand infolge von Kommensurabilitäten zwischen den Bewegungsfrequenzen der Elektronen größer ist als zwischen verschiedenartigen Atomen. Auch die Linienverbreiterung auf Grund von Starkeffekt der molekularen Felder muß darum ohne Zusatz fremder Gase größer sein als mit Zusatz fremder Gase bei gleichem Druck. Es wird gezeigt, daß dieser Effekt bei Beobachtung der Alkalihauptserien in Absorption nachweisbar sein muß, falls die theoretische Grundlage zutrifft.

Einleitung. Neben Dopplereffekt und Strahlungsdämpfung bzw. Lorentzscher Stoßdämpfung kommt unter Umständen ein Starkeffekt der molekularen Felder als Ursache der Linienverbreiterung in Frage. Der Einfluß dieser molekularen Felder ist für gewisse Fälle von Debye und Holtsmark[2]) und O. Stern[3]) behandelt. In diesen Arbeiten wird das mittlere elektrische Feld an der Stelle des strahlenden oder absorbierenden Atoms berechnet und die Linienbreite aus dem homogenen oder inhomogenen Starkeffekt ermittelt, den ein statisches Feld von der Stärke des erwähnten mittleren Feldes verursacht. Es ergibt sich dabei eine vom Polcharakter der störenden Atome abhängige, nicht lineare Druckabhängigkeit der Linienbreite. Dies ist möglichenfalls dadurch bedingt, daß von der schnellen zeitlichen Veränderlichkeit der Störfelder abgesehen wurde.

Abgesehen von diesem Einwand ist in diesen Rechnungen noch ein Umstand nicht berücksichtigt: Es ist zu erwarten, daß die Wechselwirkung zwischen gleichartigen Atomen bedeutend größer ist als

---

[1]) Auszug aus der Hamburger Dissertation.
[2]) Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919; Phys. ZS. **25**, 82, 1924.
[3]) Phys. ZS. **23**, 476, 1922.

zwischen verschiedenartigen. Zwischen den Bewegungsfrequenzen gleicher Atome im gleichen Quantenzustand bestehen Kommensurabilitäten, durch die der Charakter der Wechselwirkung ein wesentlich anderer wrid als bei verschiedenartigen Atomen. Der Einfluß dieses Effekts auf die Linienbreite soll untersucht werden. Da wir dabei die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen störungstheoretisch zu behandeln haben, wird in bezug auf den Elektronenumlauf die zeitliche Veränderlichkeit des Störfeldes berücksichtigt. Trotzdem entspricht unsere Rechnung dem Verfahren von Holtsmark und Stern, da wir die zeitliche Veränderlichkeit des Abstandes der Atome außer acht lassen. Eine vollständige Behandlung des Problems müßte nach W. Lenz[1]) die durch die thermische Bewegung bedingte Änderung dieses Abstandes korrespondenzmäßig berücksichtigen.

Unser Effekt kann nur dann eine beobachtbare Linienverbreiterung verursachen, wenn man es vorwiegend mit gleichen Atomen im gleichen Quantenzustand zu tun hat. Dieser Fall liegt z. B. vor bei der Beobachtung der Hauptserie der Alkalien in Absorption ohne Zusatz fremder Gase, da sich dabei fast alle Atome im Normalzustand befinden; ferner auch bei den Beobachtungen des HCl-Bandenspektrums von Imes. Hierbei kann der Effekt sich aber nur an den Bandenlinien zeigen, denen nach der Maxwellschen Verteilung eine Rotationsquantenzahl von großer Wahrscheinlichkeit entspricht.

§ 1. Die Energie der Wechselwirkung zwischen zwei Alkaliatomen. Um den Einfluß der Kommensurabilitäten auf die Linienbreite zu untersuchen, ist zunächst die Energie der Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Atomen im gleichen Quantenzustand zu berechnen. Diese Rechnung ist nur für besonders einfache Atome nach den Methoden der Störungstheorie durchführbar. Wir beschränken uns darum auf Alkaliatome, für die wir das Modell der Keplerellipse mit Perihel-drehung benutzen. Bei Berechnung des Potentials für einen Punkt außerhalb des Atoms werden alle Elektronen mit Ausnahme des Leuchtelektrons mit dem Kern vereinigt gedacht.

Es seien d der Abstand der beiden Atome und x, y, z bzw. x', y', z' kartesische Koordinaten des Elektrons relativ zum Kern für jedes Atom (z in Richtung der Verbindungslinie). Dann ist die Störungsfunktion erster Ordnung

$$H_3 = \frac{e^2}{d^3}(x\,x' + y\,y' - 2\,z\,z'). \qquad (1)$$

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 308, 1924.

Die konjugierten Winkel- und Wirkungsvariablen sind:

$2\pi w_1 =$ mittlere Anomalie.
$2\pi w_2 =$ Länge des Perihels vom aufsteigenden Knoten.
$2\pi w_3 =$ Knotenlänge von der x-Achse.
$J_1 = h$. Hauptquantenzahl.
$J_2 = 2\pi$. Drehimpuls des Elektrons.
$J_3 = 2\pi$. Drehimpuls um die Verbindungslinie der Kerne der beiden Atome.

Mit einem Strich versehen, beziehen sich diese Größen auf das zweite Atom. — Ferner bedeute:

$a =$ große Achse.
$\varepsilon =$ Exzentrizität.
$i =$ Neigungswinkel der Bahn.
$J_{\text{eff.}} = h$. effektive Hauptquantenzahl.

$$J_{\text{eff.}} = \sqrt{m e^2 a}, \tag{2}$$

$$\cos i = p = \frac{J_3}{J_2}, \tag{3}$$

$$\varepsilon^2 = 1 - \left(\frac{J_2}{J_{\text{eff.}}}\right)^2. \tag{4}$$

Wegen uneigentlicher Entartung ist noch die Transformation vorzunehmen:

$$\left.\begin{aligned} w_k &= \overline{w}_k + \overline{w}'_k, \quad J_k = \frac{\overline{J}_k + \overline{J}'_k}{2}, \\ w'_k &= \overline{w}_k - \overline{w}'_k, \quad J'_k = \frac{\overline{J}_k - \overline{J}'_k}{2}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

$k = 1, 2, 3$, desgleichen für $J_{\text{eff.}}$.

Die Störungsfunktion hat dann die Form:

$$H_3 = \frac{e^2 a^2}{2 d^3} \cdot \Phi(\overline{J}, \overline{J}', \overline{w}, \overline{w}'). \tag{6}$$

In Φ treten alle Winkel- und Wirkungsvariablen mit Ausnahme von $\overline{w}_3$ auf. Φ ist von der Größenordnung einer kleinen Zahl. Die sehr komplizierte Funktion Φ werden wir nur für zwei spezielle Fälle angeben, in denen sie sich wesentlich vereinfachen läßt, und für die sich die weitere Rechnung allein durchführen läßt.

Durch Einsetzen in die Bewegungsgleichungen

$$\frac{\partial H_3}{\partial w} = -\dot{J}, \qquad \frac{\partial H_3}{\partial J} = \dot{w}$$

zeigt man leicht, daß, ähnlich wie bei Kreisbahnatomen, die beiden folgenden speziellen symmetrischen Lösungssysteme existieren:

$$\overline{J}'_1 = \overline{J}'_2 = \overline{J}'_3 = 0, \qquad \overline{w}'_1 = 0. \tag{7}$$

	1	2	3	4
$4\pi\overline{w}'_2$ . .	0	π	0	π
$4\pi\overline{w}'_3$ . .	0	0	π	π

$$\overline{J}'_1 = \overline{J}'_2 = \overline{J}_3 = 0, \qquad \overline{w}'_1 = 0. \tag{8}$$

	5	6
$4\pi\overline{w}'_2$ . . .	0	π
$4\pi\overline{w}_3$ . . .	const	

Nach Mittelung über die nicht entarteten Variablen $\overline{w}_1$ und $\overline{w}_2$ und unter Berücksichtigung von (7) oder (8) erhält man für die Funktion (6) die beiden reduzierten Werte:

$$\overline{H}_3 = \frac{c^2 a^2}{2 d^3}\left(1 + \frac{3}{2}\varepsilon^2\right)[(1+p^2)\cos 4\pi\overline{w}'_3 - 2(1-p^2)]\cos 4\pi\overline{w}'_2 \tag{9}$$

bzw.

$$\overline{H}_3 = \frac{c^2 a^2}{2 d^3}\left(1 + \frac{3}{2}\varepsilon^2\right)[\cos 4\pi\overline{w}'_3 - 2](1-p^2)\cos 4\pi\overline{w}'_2. \tag{10}$$

Vom Faktor abgesehen, ergeben sich also bei Ellipsen die gleichen Funktionen für $\overline{H}_3$, die Nordheim[1]) und ich[2]) bei den symmetrischen Kreisbahnmodellen erhalten haben. Die Energiewerte in den Quantenzuständen sind also aus diesen Arbeiten zu entnehmen. Sie sind für die Lösungssysteme (7) und (8), abgesehen von einem Faktor C:

Tabelle 1.

p	1	2	3	4	5	6	q
0	-1	1	-3	3	-3	3	0
$1/2$	$-1/4$	$1/4$	$-11/4$	$11/4$	$-1{,}19$	1,19	$1/2$
1	2	-2	-2	2	0	0	1

Dabei bedeuten

$$p = \frac{\overline{J}_3}{\overline{J}_2}, \qquad q = \frac{J^*}{\overline{J}_2}, \qquad J^* = \oint \overline{J}'_3\, d\,\overline{w}'_3.$$

Die Werte für $q = 1/2$ sind aus dem elliptischen Integral

$$J^* = J_2 \oint \sqrt{\frac{2 - \cos 4\pi\overline{w}'_3 + \overline{H}_3/C}{2 - \cos 4\pi\overline{w}'_3}}\, d\,\overline{w}'_3 \tag{11}$$

[1]) ZS. f. Phys. **19**, 69, 1923.

[2]) Ebenda vorhergehende Arbeit, Gleichung (8).

gewonnen. Die Konstante C steht als Abkürzung

$$C = \frac{e^2 a^2}{2 d^3}\left(1 + \frac{3}{2}\varepsilon^2\right). \tag{12}$$

Die negativen Energiewerte entsprechen energetisch stabilen Modellen; dynamisch stabil sind die Lösungen 4 und 6.

Die bisherigen Rechnungen haben wir für zwei Atome im festen Abstand d durchgeführt, ohne zu berücksichtigen, daß sich dieser Abstand infolge der Wärmebewegung verändert. Die quantenmäßige Behandlung des Problems ist nur dann gerechtfertigt, wenn das Nähern und Entfernen der Atome auf Grund der Wärmebewegung ein adiabatischer Vorgang ist. Dafür ist nötig, daß die Zeit τ, in der das System eine der säkularen Bewegungen ausführt, klein ist gegen die Zeit t, in der sich der Abstand der Atome merklich ändert. Die Zeit τ, in der die zyklische Variable $\overline{w}_3$ eine Präzession ausführt, ergibt sich nach (9) für einen Dampfdruck von 0,5 mm Hg von der Größenordnung

$$\tau = \frac{1}{\dot{\overline{w}}_3} = \frac{1}{\dfrac{\partial \overline{H}_3}{\partial \overline{J}_3}} \sim \frac{\overline{J}_3}{C} \sim 10^{-8}\ \text{sec}.$$

(Wegen der Zahlenangabe vgl. den nächsten Paragraphen.)

Für t wählen wir die Zeit, in der sich das Atom auf Grund seiner Wärmebewegung um seinen Durchmesser weiterbewegt hat. Diese ergibt sich bei einer mittleren Geschwindigkeit $\bar{c} \sim 5 \cdot 10^4$ cm/sec zu $t \sim 10^{-12}$. Es ist also $t \ll \tau$, die quantenmäßige Berechnung der Wechselwirkungsenergie ist also nicht gerechtfertigt. Trotzdem werden wir die oben angegebenen Quantenwerte benutzen, um die Größenordnung der Verbreiterung und einige allgemeine Eigenschaften dieser Verbreiterung abzuleiten, da diese auf den Kommensurabilitäten und nicht auf den Phasenbeziehungen beruhen.

Ferner machen wir noch die folgende vereinfachende Annahme: Wir berücksichtigen nur den Einfluß des nächst benachbarten Atoms auf das absorbierende Atom. Dies ist gerechtfertigt, da einmal die Störenergie sehr schnell mit der Entfernung abnimmt und ferner auch bei der Wechselwirkung von mehr als zwei gleichen Atomen der Dipolcharakter der Störenergie erhalten bleibt.

Endlich rechnen wir zunächst mit einem festen Mittelwert für den Abstand d, und zwar nehmen wir dafür den mittleren Abstand nächst

benachbarter Atome. Dieser beträgt, wie sich aus den Überlegungen des § 3 ergibt:

$$d = 0{,}55 \cdot \frac{1}{N^{1/3}}, \tag{13}$$

wo N = Atomzahl im Kubikzentimeter. Er ist also nur annähernd halb so groß wie der mittlere Atomabstand. Mit dieser Vereinfachung werden wir die Größenordnung des Effekts richtig erhalten; über die Intensitätsverteilung in der verbreiterten Linie können wir so nichts aussagen.

§ 2. Die Linienverbreiterung. Bei Absorption der Hauptserie der Alkalien befinden sich nahezu alle Atome im Normalzustand. Die Dipolwirkung zwischen den Atomen kann also nur im Anfangszustand der Absorption eintreten; daneben ist die Quadrupolwirkung, die zwischen Atomen in verschiedenem Quantenzustand, also im Endzustand auftritt, zu vernachlässigen. — Die Linienbreite wird der Größenordnung nach gegeben durch

$$\delta \nu = \frac{2\,C}{h}\,\overline{\varphi^r} = \frac{2\,C}{h} \cdot 3{,}6, \tag{14}$$

wo $\overline{\varphi^r}$ den quadratischen Mittelwert über die Energiewerte der Tabelle 1 bedeutet. Bei Berechnung des Zahlenwertes sind die dynamisch und die energetisch stabilen Modelle berücksichtigt. Läßt man entweder nur die energetisch oder nur die dynamisch stabilen Modelle zu, so erhält man außer der Verbreiterung auch eine Verschiebung der Linienmitte, deren Größe durch den linearen Mittelwert über die Energiewerte bis auf einen Faktor $\frac{C}{h}$ gegeben wird.

Ohne weitere numerische Rechnung lassen sich zufolge (14) in Verbindung mit (12) und (13) folgende allgemeine Aussagen über die Verbreiterung machen:

1. Die Linienbreite ist proportional dem Druck, genauer der Dichte des Gases.

2. Für alle Linien der Alkalihauptserie ergibt sich in Schwingungszahlen die gleiche Breite.

Die Werte von a und ε zur Berechnung von C werden aus den Spektraltermen entnommen. — Die einzigen experimentellen Angaben über die Linienbreite von Na in Absorption ohne Zusatz fremder Gase findet sich in einer Arbeit von Minkowski[1]). Bei einem Dampfdruck von $p = 0{,}5$ mm und $T = 687^0$ ergab sich eine scheinbare Breite von

[1]) ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

2,4 Å bzw. 3,8 Å für D_1 bzw. D_2. — Wir geben die Linienbreite an, die sich nach unserer Theorie unter diesen Bedingungen ergibt, ferner zum Vergleich die Breiten, die sich aus den übrigen bekannten Ursachen ergeben.

Tabelle 2.

$\delta\nu_{\text{kom.}}$	$\delta\nu_{\text{nat.}}$	$\delta\nu_{\text{Stoß}}$	$\delta\nu_{\text{Doppl.}}$
$\sim 1.10^9 \text{sec}^{-1}$	1.10^7sec^{-1}	3.10^6sec^{-1}	$1{,}3.10^9 \text{sec}^{-1}$

Die Abkürzungen bedeuten: Verbreiterung durch unseren Kommensurabilitätseffekt, durch Strahlungsdämpfung, durch Stoßdämpfung (Stoßdurchmesser aus den Bahndimensionen entnommen) und durch Dopplereffekt. Diese Angaben beziehen sich alle auf dünne Schicht des absorbierenden Gases. Da die Schwärzungskurven von Minkowski nicht auf dünne Schicht reduziert sind, läßt sich aus diesem Experiment kein sicherer Schluß für oder gegen unsere Theorie ziehen.

Nach den Zahlenangaben unserer Tabelle 2 können wir über die Möglichkeit einer experimentellen Prüfung folgendes aussagen: Da unser Effekt und die Stoßverbreiterung beide dem Druck proportional sind, muß ersterer immer überwiegen, wenn man es mit reinem Dampf ohne Zusatz fremder Gase zu tun hat. — Bei den angenommenen Versuchsbedingungen ergibt der Dopplereffekt eine Verbreiterung von gleicher Größenordnung wie unser Effekt; da die Dopplerverbreiterung unabhängig vom Druck, muß unser Effekt bei höheren Drucken, etwa in einem Intervall 1 bis 10 mm Hg nachweisbar sein. Die Verhältnisse liegen am günstigsten für Cäsium, das von den Alkalien den höchsten Dampfdruck hat. Wir geben auch hierfür die Linienbreiten nach den verschiedenen Theorien bei einem Dampfdruck von $p = 6{,}72$ mm ($T = 623^0$) an für die ersten vier Linien der Hauptserie:

Tabelle 3.

λ	$\delta\nu_{\text{kom.}}$	$\delta\nu_{\text{Stoß}}$	$\delta\nu_{\text{Doppl.}}$
8521 Å	$\sim 2.10^{10}$	$2{,}9.10^7$	$3{,}9.10^8$
4555	„	$9{,}2.10^7$	$7{,}2.10^8$
3877	„	$2{,}5.10^8$	$8{,}5.10^8$
3612	„	$5{,}1.10^8$	$9{,}2.10^8$

$p = 6{,}72$ mm, $T = 623^0$ abs.

In dem angegebenen Druckintervall ist unser Effekt zu identifizieren an Experimenten bei dünner Schicht 1. durch den Betrag der Breite

(um 0,4 Å), 2. durch die Druckproportionalität, 3. durch die Unabhängigkeit von der Nummer der Linie in der Serie (in Schwingungszahlen).

§ 3. Die Intensitätsverteilung in der Linie. Um diese zu ermitteln, hat man folgendermaßen vorzugehen: Man berechnet die Wahrscheinlichkeit dW, daß die Abweichung der Eigenfrequenz von der ungestörten Frequenz $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ einen Wert zwischen $\bar{\omega}$ und $\bar{\omega} + d\bar{\omega}$ hat (in Kreisfrequenzmaß). Für eine Linie, die nur durch eine Dämpfung γ verbreitert wird, ist nach der Dispersionstheorie die Intensitätsverteilung im wesentlichen gegeben durch den imaginären Teil der Funktion

$$F(\omega, \omega_0) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}. \tag{15}$$

Bei anderen Verbreiterungsursachen hat man in (15) für ω_0 die abgeänderte Eigenfrequenz einzusetzen, mit der Wahrscheinlichkeit dW für die Abweichung $\bar{\omega}$ zu multiplizieren und über alle möglichen Werte der Abweichung $\bar{\omega}$ zu integrieren:

$$J(\omega, \omega_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dW}{(\omega_0 + \bar{\omega})^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}. \tag{16}$$

Um die Absorptionskurve zu erhalten, hat man hiervon wieder den imaginären Teil zu nehmen.

Entsprechend unserer Annahme, daß sich nur nächst benachbarte Atome stören sollen, haben wir zunächst die Wahrscheinlichkeit dw zu berechnen dafür, daß von einem willkürlich herausgegriffenen Atom das nächst benachbarte einen Abstand zwischen r und $r + dr$ hat. Diese findet man, wenn $\mathfrak{N}$ = gesamte Molekülzahl und V = Volumen des Gases, als Produkt $\mathfrak{N}$ mal Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich ein Atom in einer Kugelschale $r, r + dr$ befindet $\left(= \frac{4\pi r^2 dr}{V}\right)$, mal Wahrscheinlichkeit, daß alle anderen Atome außerhalb der Kugel sind $\left(\frac{V - \frac{4\pi r^3}{3}}{V}\right)^{\mathfrak{N}}$. Das gibt:

$$dw = 4\pi N r^2 dr\, e^{-\frac{4\pi}{3} N r^3} \tag{17}$$

[hieraus erhält man den in Gleichung (13) angegebenen Wert $d = \int_0^\infty r\, dw$].

Nach Gleichung (6) ist die Frequenzänderung bei Atomen im Abstand r

$$\bar{\omega} = -\frac{e^2 a^2}{4\pi h} \Phi(\bar{J}, \bar{w}) \cdot \frac{1}{r^3}. \tag{18}$$

Dabei denken wir uns in der Funktion Φ die Mittelung über $\overline{w}_1$, $\overline{w}_2$ ausgeführt, aber entsprechend unserer Bemerkung am Ende des § 1 keine Quantenbedingungen, also auch keine Phasenbeziehungen, eingeführt. — Bei festem Wert von Φ erhält man für die gesuchte Wahrscheinlichkeit, daß die Frequenzabweichung zwischen $\overline{\omega}$, $\overline{\omega} + d\overline{\omega}$ liegt, nach (17) und (18):

$$d W = D \frac{d\overline{\omega}}{\overline{\omega}^2} e^{-\frac{D}{\overline{\omega}}} \tag{19}$$

mit der Abkürzung

$$D(\overline{J}, \overline{w}) = + \frac{2\pi N}{3} \cdot \frac{e^2 a^2}{h} \left| \Phi(\overline{J}, \overline{w}) \right|. \tag{20}$$

Setzen wir diese Wahrscheinlichkeitsfunktion in (16) ein, so erhalten wir die Intensitätsverteilung für alle gleich orientierten Atompaare. Da wir in erster Näherung alle Orientierungen als gleich wahrscheinlich ansehen können, erhalten wir die gesuchte Absorptionskurve daraus durch Mittelbildung über alle räumlichen Winkel und über $\overline{w}_1'$, $\overline{w}_2'$.

Bei festem Φ ergibt (16) das Integral

$$J(\omega, \omega_0) = D \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{D}{\overline{\omega}}} d\overline{\omega}}{\overline{\omega}^2 [(\omega_0 + \overline{\omega})^2 - \omega^2 + i\omega\gamma]}. \tag{21}$$

Dieses bringt man mittels der Substitution $x = \frac{D}{\overline{\omega}}$ und durch Partialbruchzerlegung auf die Form

$$J(\omega, \omega_0) = \frac{1}{a} + \frac{1}{a(p-q)} \left\{ p^2 \int_0^\infty \frac{e^{-x}}{x-p} dx - q^2 \int_0^\infty \frac{e^{-x}}{x-q} dx \right\}, \tag{22}$$

wo a, p, q die Bedeutung haben

$$\begin{aligned} a &= \omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma, \\ \left.\begin{matrix} p \\ q \end{matrix}\right\} &= \frac{D}{a} \left[-\omega_0 \pm \sqrt{\omega^2 - i\omega\gamma} \right]. \end{aligned} \tag{23}$$

Die in (22) auftretenden Integrale sind Integrallogarithmen von komplexem Argument und lassen sich durch verschiedene Reihen darstellen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß D von der Größenordnung der Linienbreite nach dem Kommensurabilitätseffekt ist. Für die Dämpfung γ ist die natürliche Breite oder die Breite nach der Stoßtheorie zu setzen, je nachdem,

welche bei dem betreffenden Dampfdruck überwiegt. Für die Absorption erhält man dann nach (22) eine Funktion

$$\mathfrak{J}[J(\omega, \omega_0)] = \frac{1}{2\omega_0}\left\{\frac{1}{(\omega+\omega_0)^2}\left[\frac{\gamma}{2}+\pi D\right]\right.$$
$$\left.-\frac{1}{(\omega-\omega_0)^2}\left[\frac{\gamma}{2}+\pi D\, e^{-\frac{D}{\omega-\omega_0}}\right]\right\}. \qquad (24)$$

Darin sind in der Nähe der Linie und für $D \gg \gamma$ alle Glieder neben dem letzten zu vernachlässigen. Innerhalb der Linie gilt die Formel nicht mehr, sondern nur bis $\sim \omega - \omega_0 = \frac{D}{2}$, d. h. etwa bis zum Maximum der Funktion

$$\frac{\pi D}{2\omega_0(\omega-\omega_0)^2}\, e^{-\frac{D}{\omega-\omega_0}}.$$

Da das Innere der Linie experimentellen Messungen doch nicht zugänglich ist, beschränken wir uns auf diesen Teil der Funktion. Für $\omega - \omega_0 \gg D$ entwickeln wir noch:

$$\mathfrak{J}J = -\frac{\pi D}{2\omega_0(\omega-\omega_0)^2}\left(1-\frac{D}{\omega-\omega_0}\right). \qquad (25\,a)$$

Ist $\gamma > D$, so können wir (24) schreiben

$$\mathfrak{J}(J) = -\frac{1}{(\omega-\omega_0)^2}\left[\frac{\gamma}{2}+\pi D\right]. \qquad (25\,b)$$

Diese Formel gilt am Rande der Linie für $\omega - \omega_0 > \frac{\gamma}{2}$.

Die Mittelung über alle Einstellungen läßt sich weder im allgemeinen Fall, noch für die Näherungsformeln (25a), (25b) einfach durchführen. Wir führen diese Rechnung nicht durch. Die endgültige Intensitätsverteilung am Rande der Linie kann nicht wesentlich verschieden sein von (25a) bzw. (25b), und die Größenordnung der Linienbreite kennen wir aus den Betrachtungen des § 2.

Wir sehen daraus, daß die Linienform am äußeren Rande ähnlich ist wie bei Verbreiterung durch Stoß oder Strahlungsdämpfung. Die Linienform bei Dopplereffekt ist hiervon wesentlich verschieden. — In der Dispersionstheorie wird die Funktion $-\mathfrak{J}(J)$ mit $n\varkappa$, genauer $n^2\varkappa$ bezeichnet (n = Brechungsexponent, $\varkappa$ = Absorptionskoeffizient).

Auf Grund dieser Überlegungen können wir auch Angaben über die Linienverbreiterung bei niedrigem und mittlerem Dampfdruck und großer Schichtdicke des absorbierenden Gases machen. Der Einfluß der Schichtdicke hängt wesentlich von der Linienform ab.

Bei hinreichend langer Schicht erhält man auf Grund von Stoß- und Strahlungsdämpfung noch eine Absorption in Gebieten, wo die sehr viel rascher abklingende Dopplerverbreiterung keinen Beitrag mehr liefert, selbst wenn sie bei dünner Schicht bei weitem überwiegt. Da bei unserem Effekt die $n\,\varkappa$-Kurve eine ähnliche Form hat wie bei Verbreiterung durch Dämpfung allein, muß der Einfluß der Schichtdicke auch ein sehr ähnlicher sein. Unser Effekt muß sich darum auch durch Experimente mit großer Schichtdicke nachweisen lassen: Bei einem Dampfdruck von 0,01 bis 0,05 mm liefern die verschiedenen Theorien etwa folgende Linienbreiten bei Na-Dampf in dünner Schicht:

$$\delta\nu_{\text{nat.}} = 10^7, \qquad \delta\nu_{\text{Stoß}} \sim 10^5 \text{ bis } 10^6,$$
$$\delta\nu_{\text{Doppl.}} = \sim 10^9, \qquad \delta\nu_{\text{kom.}} \sim 2 \cdot 10^7 \text{ bis } 10^8.$$

Bei dicker Schicht kann in diesem Druckintervall neben der Verbreiterung durch Strahlungsdämpfung nur unser Effekt einen Beitrag liefern. Von jenem läßt er sich z. B. durch die verschiedene Druckabhängigkeit unterscheiden.

§ 4. Schlußbemerkungen. Der hier für Alkalien untersuchte Effekt muß auch bei anderen Gasen auftreten, falls er überhaupt existiert. — Wir haben ferner seinen Einfluß auf die Bandenlinien des HCl untersucht. Er reicht aber bei weitem nicht aus, um die Linienbreiten in den Absorptionskurven von Imes[1]) zu erklären. Die Linienbreiten scheinen da vielmehr in erster Linie durch mangelnde Auflösung bedingt zu sein.

Aus den bisherigen Experimenten lassen sich keine Schlüsse für oder gegen unsere Theorie ziehen. Ob ein solcher Effekt, der auf Kommensurabilitäten zwischen den Bewegungsfrequenzen der Atome beruht, überhaupt existieren muß, ist noch keineswegs erwiesen. Die vorliegende Arbeit zeigt in den in § 2 und 3 angegebenen Experimenten eine Möglichkeit, diese Frage eindeutig zu entscheiden.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Lenz und unter seiner und Herrn Dr. Paulis Anleitung ausgeführt. Ich spreche den beiden Herren auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

[1]) Astrophys. Journ. **50**, 215, 1919.

Anregungspotentiale der Bandenspektren des Stickstoffs[1]).

Von **H. Sponer** in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 1. September 1925.)

Es werden mit Elektronenstoß und optischer Beobachtung der auftretenden Spektrallinien die Anregungspotentiale für die Nullbanden der positiven Gruppen und negativen Gruppe im Stickstoff bestimmt. Aus einer Zusammenfassung dreier Terme, die reinen Elektronensprüngen des Moleküls entsprechen, zu einer Ritzserie kann man eine Seriengrenze berechnen, die innerhalb der Beobachtungsfehler mit der beobachteten Ionisierungsspannung übereinstimmt. — Mit Hilfe einer Hypothese über die Natur des aktiven Stickstoffs wird die Dissoziationsarbeit des Stickstoffmoleküls zu ungefähr 11,5 Volt $\simeq$ 260000 cal angegeben.

Einleitung. Nachdem in zahlreichen Untersuchungen die Analyse der Linienspektren der Elemente eine weitgehende Klärung erfahren hat, hat man sich in letzter Zeit mehr und mehr der Analyse der Bandenspektren zugewandt[2]). Die Bandenspektren sind komplizierterer Natur, da sie durch Überlagerung von Schwingungs- und Rotationsquantensprüngen über die Elektronenquantensprünge entstehen. Die Linien einer Einzelbande besitzen alle den gleichen Anfangs- und Endzustand des Elektronensystems und der Schwingungsquanten der Kerne und unterscheiden sich nur durch die verschiedenen Werte der Rotationen der Kerne um ihren gemeinsamen Schwerpunkt. Ihre Seriengesetzmäßigkeiten werden durch die Bandentheorie von Heurlinger, Lenz und Kratzer wiedergegeben. Die Einzelbanden setzen sich zu einem Bandensystem zusammen, das zu einem bestimmten Elektronensprung gehört. Sie unterscheiden sich voneinander durch die verschiedenen Schwingungen der Kerne gegeneinander. Die Gesetzmäßigkeit eines Bandensystems wird in der Regel durch eine Deslandressche Formel

$$\nu = \nu_0 + n'(a' - b'n') - n(a - bn)$$

wiedergegeben. Dabei bedeutet ν_0 die Schwingungszahl des reinen Elektronensprunges, n' und n die Schwingungsquantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes; a', b', a und b sind Konstante. Die Formel wurde ursprünglich für die Kanten aufgestellt, doch hat Heurlinger[3]) ge-

[1]) Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen d. D. Phys. Ges. in Hannover am 19. Juli 1925.

[2]) Literatur s. in dem Bericht von R. Mecke, Bandenspektra, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

[3]) P. Heurlinger, ZS. f. Phys. **1**, 82, 1920.

zeigt, daß man sie auf die Nullinien (Linien mit den Rotationsquanten 0) beziehen muß. Im allgemeinen liegen die Nullinien sehr in der Nähe der Kanten, so daß die Formel in erster Näherung für die Kanten gültig ist.

In der zitierten Arbeit gibt Heurlinger[1]) auch Kantenformeln für die erste, zweite und vierte positive Stickstoffgruppe und die negativen Banden im Stickstoff an. Die zweite positive Stickstoffgruppe ist kürzlich genauer untersucht worden von R. Mecke und P. Lindau[2]) einerseits und unabhängig und gleichzeitig von E. Hulthén und G. Johansson[3]) andererseits, ferner ist von R. T. Birge[4]) eine Untersuchung der Stickstoffbanden unternommen worden. Aus dieser Untersuchung von Birge geht hervor, daß der Endzustand der zweiten und vierten positiven Gruppe, der ein gemeinsamer ist, gleichzeitig der Anfangszustand der ersten positiven Gruppe ist[5]).

Gerade so wie mit der Elektronenstoßmethode die verschiedenen Anregungspotentiale eines Atoms, die zur Aussendung der einzelnen Linien des Serienspektrums erforderlich sind, bestimmt werden konnten ist auch schon untersucht worden, bei welchen Potentialen einzelne Molekülbanden anregbar sind. Speziell bei den Stickstoffbanden sind zuerst von Brandt[6]) die Anregungen in der Gegend von 7,5 bis 8,2 Volt in Zusammenhang gebracht worden mit dort anzuregenden ultravioletten Stickstoffbanden. Dann haben L. und E. Bloch[7]) die positiven Banden mit Elektronenstoß bei 12 Volt angeregt, die negativen bei 21,5 Volt, und Foote und Mohler erwähnen in ihrem Buche[8]) unpublizierte Messungen von sich gemeinsam mit Meggers, nach denen sie in einem Gemisch Stickstoff + Natrium das Auftreten der positiven Banden bei 7 Volt und bei 25 Volt die negativen Banden in starker Intensität beobachten[9]). Wie aus der Verschiedenheit der eben zitierten Werte hervorgeht, ist die Frage nach den Anregungsspannungen der verschiedenen Stickstoffbanden noch keineswegs geklärt. Darum ist im fol-

---

[1]) P. Heurlinger, l. c.

[2]) R. Mecke und P. Lindau, Phys. ZS. **25**, 277, 1924; P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924.

[3]) E. Hulthén und G. Johansson, ZS. f. Phys. **26**, 308, 1924.

[4]) R. T. Birge, Phys. Rev. **23**, 294, 1924.

[5]) Ich verdanke der Liebenswürdigkeit von Prof. Kratzer eine Einsicht in das Manuskript von Birge, das er Prof. Kratzer übersandt hatte.

[6]) Brandt, ZS. f. Phys. **8**, 32, 1922.

[7]) L. und E. Bloch, C. R. **173**, 225, 1921.

[8]) Foote und Mohler, Origine of Spectra, S. 191.

[9]) Hierzu kommt noch eine kürzlich erschienene Arbeit von Duffendack, auf die auf S. 625 näher eingegangen wird.

genden unternommen worden, die Anregungspotentiale der positiven und negativen Gruppen des Stickstoffs zu bestimmen.

Methode. Zu diesem Zwecke diente ein Anregungsrohr mit einer Oxydkathode, wie sie von G. Hertz[1]) beschrieben worden ist. Zur Beobachtung des ultravioletten Spektralbereichs war an einem seitlichen Ansatz ein Quarzfenster aufgekittet. In der üblichen Weise wurden Elektronen auf einem sehr kleinen Wege zwischen der Oxydkathode und einem Drahtnetz beschleunigt und traten dann durch dieses Netz in einen feldfreien Raum ein, in dem sie mit den Stickstoffmolekülen zusammenstoßen konnten. Der Spalt eines Glasspektrographen und eines Quarzspektrographen (Hilger) wurde auf diesen Raum gerichtet und das Leuchten bei den verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten photographiert. Da die sichere Feststellung der ersten Anregungsstufe, die mit der Aussendung sichtbaren Lichtes verknüpft ist — erste positive Gruppe —, infolge außerordentlicher Lichtschwäche eine sehr lange Exposition erfordert hätte, wurde das Auftreten der Nullbande der zweiten positiven Gruppe beobachtet, das nach einstündiger Belichtung gut zu photographieren war. Mit Hilfe des Birgeschen Termschemas für den Stickstoff kann daraus leicht das Anregungspotential für die Nullbanden der ersten positiven Gruppe berechnet werden. Das Rohr wurde zuerst mit einer Ne-He-Füllung geprüft, und es konnte das Auftreten der ersten Neonlinien mit einem Taschenspektroskop auf $^2/_{10}$ Volt genau beobachtet werden. Da nach den Untersuchungen von G. Hertz[2]) die Anregungsspannungen der Neonlinien genau bekannt sind, konnte in der üblichen Weise diese Messung zur Eichung des Rohres benutzt werden, d. h. es konnte die durch Kontaktpotential und Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen bedingte Abweichung von der tatsächlichen Geschwindigkeit festgestellt werden, die aus der angelegten Spannung berechnet wurde. Vorausgesetzt ist dabei, daß durch Wechsel des Gases keine wesentliche Änderung des Kontaktpotentials eintritt.

Resultate. Zuerst sollen die Ergebnisse für die positiven Banden besprochen werden. Es wurde beobachtet, daß die Nullbande der zweiten positiven Gruppe, die Bande 3371 Å, von 13,0 Volt an auftrat. Dabei möchte ich aus den eben erwähnten Gründen die Genauigkeit nur auf $\pm$ 0,3 Volt abschätzen. Die Nullbande ist diejenige Bande, die einem

[1]) G. Hertz und R. K. Kloppers, ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925. Das oben beschriebene Rohr hat Prof. Hertz mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Ich möchte ihm auch hier meinen herzlichsten Dank aussprechen.

[2]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **22**, 18, 1924.

Übergang von einem Term mit dem Schwingungsquantum $n' = 0$ zu einem anderen Term mit $n = 0$, also dem reinen Elektronensprung entspricht. Es wurde in Stufen von $^2/_{10}$ Volt beobachtet und dabei an den auftretenden Banden gesehen, wie in enger Übereinstimmung mit dem Termschema allmählich die Energiezustände mit den Schwingungsquanten $n = 1,2$ usw. erreicht wurden. Mit dem Werte von 13,0 Volt sind sofort durch das Schema von Birge auch die Anregungspotentiale der ersten und vierten positiven Gruppe festgelegt. Es beträgt danach die Anregungsspannung für die Nullbande der ersten positiven Gruppe 9,3 Volt[1]), für die der vierten 14,8 Volt. Diese Verhältnisse sind in Fig. 2 erläutert. Die römischen Zahlen bedeuten die Anfangsniveaus der einzelnen positiven Bandengruppen, die Nullbanden sind eingetragen; auf die Einzeichnung der verschiedenen Schwingungszustände, die zu den einzelnen Elektronensprüngen gehören, ist verzichtet, um die Übersicht nicht zu stören. In dem Schema ist der Normalzustand mit eingezeichnet, trotzdem die Banden, die vom Niveau mit der Energie 7,9 Volt auf den Normalzustand zurückgehen, noch nicht spektroskopisch beobachtet sind. Aus den Stromspannungskurven der früheren Elektronenstoßmessungen geht hingegen in Übereinstimmung mit dem Schema hervor, daß bei diesem Voltwerte die erste Anregungsstufe des Stickstoffmoleküls liegt. Die vor kurzem von Birge und Hopfield[2]) in der Gegend von 1854 Å bis 1250 Å in Emission beobachteten Stickstoffbanden lassen sich merkwürdigerweise nicht an die bereits bekannten anschließen. Die genannten Verfasser geben eine Kantenformel an, die mit keiner der im Stickstoff vorliegenden etwas zu tun hat. Eine Klärung dieser Frage muß vorläufig noch dahingestellt bleiben. Mit ein paar Worten sei noch kurz auf die sogenannte dritte positive Stickstoffgruppe eingegangen. Im Elektronenanregungsrohr konnte ich diese Gruppe nicht anregen, obgleich bekannt ist, daß sie leicht im Entladungsrohr, das mit nicht besonders gereinigtem Stickstoff gefüllt ist, auftritt. Schon Deslandres beobachtete bei Reinigung des Stickstoffs ihr Verschwinden, und auch ich konnte in einem Entladungsrohr mit zunehmender Reinigung des Gases und des

[1]) Als diese Untersuchung nahezu abgeschlossen war, erschien im Maiheft des Astrophys. Journ. 1925 eine Arbeit von Duffendack, in der er Resultate einer bei ihm angefertigten Dissertation von Duncan erwähnt. Er gibt an, daß zwei kräftige Systeme des Stickstoffs auf einem Energieniveau von 8,2 Volt endigen, so daß Banden in der Gegend von 1500 Å der Rückkehr zum Normalzustand entsprechen müßten. Diese 8,2 Volt entsprechen den oben angegebenen 7,9 Volt; für das Auftreten der negativen Banden gibt er 18,5 Volt an.

[2]) Birge und Hopfield, Nature **116**, Juli 1925.

Rohres ein Hand in Hand gehendes Verschwinden der dritten positiven Gruppe beobachten. Ein sauberes Rohr zeigte nie auch nur eine Andeutung dieser Gruppe. Es ist wohl sicher, daß sie nicht dem reinen Stickstoff angehört, sondern vielleicht der Verbindung NO, wie schon mehrfach vermutet wurde. Neuerdings haben Birge[1]) und unabhängig und gleichzeitig davon Mulliken[2]) auf einen Zusammenhang dieser dritten positiven Gruppe mit den sogenannten β-Banden des Nachleuchtens im Stickstoff aufmerksam gemacht. (Lewis und Strutt haben bei diesen Untersuchungen keinen völlig reinen Stickstoff verwandt.)

Das Anregungspotential der negativen Stickstoffbanden wurde zu 19,6 Volt bestimmt, d. h. haben die Elektronen eine kinetische Energie von 19,6 Volt erreicht, so sind sie imstande, bei einem Stoß die Nullbande der negativen Stickstoffbanden anzuregen. In Fig. 1 ist zu sehen, wie die negativen Banden allmählich mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit herauskommen. Die einzelnen Aufnahmen sind in Stufen von $^1/_2$ Volt gemacht und beginnen bei 20,0 Volt (zur Festlegung des Wertes von 19,6 Volt waren Aufnahmen in Stufen von $^2/_{10}$ Volt gemacht worden). Die mit Punkten versehenen Banden gehören dem negativen System an. Die Aufnahmen sind mit ziemlich breitem Spalt gemacht. Nimmt man an, daß die negativen Banden, die dem ionisierten Molekül angehören[3]), sich direkt auf dem Normalzustand des Ions aufbauen, so braucht man von den 19,6 Volt nur die Energie zu subtrahieren, die zur Aussendung der Nullbande erforderlich ist, um die Ionisierungsspannung des Moleküls zu erhalten. Man erhält so 19,6 — 3,1 = 16,5 Volt. Diese Verhältnisse sind in Fig. 2 dargestellt.

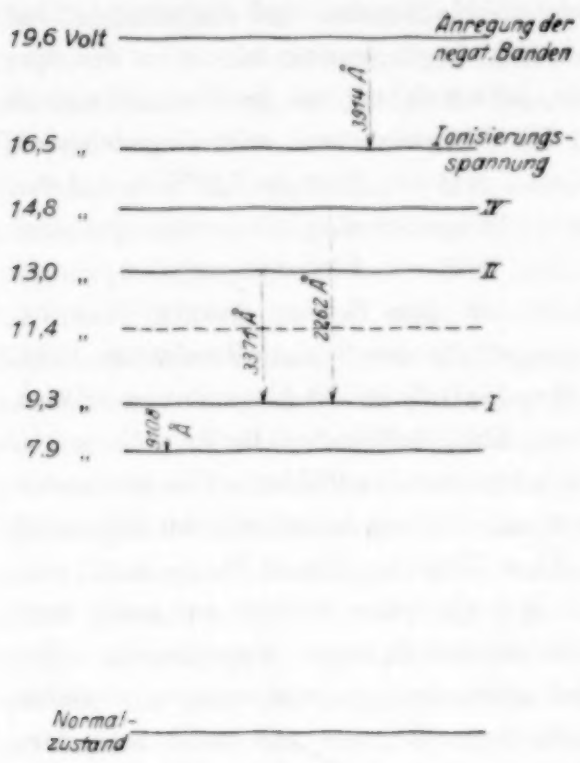


Fig. 1.

[1]) R. T. Birge, Nature **114**, 642, 1924.
[2]) R. Mulliken, Nature **114**, 349, 1924.
[3]) W. Wien, Ann. d. Phys. **69**, 331, 1923.

Smyth[1]) hat nach einem Verfahren, in dem er die gewöhnliche Elektronenstoßmethode mit einer e/m-Bestimmung der Stoßprodukte verknüpft, für die Energie von N_2^+ den Wert 16,9 Volt erhalten. Auch aus den Brandtschen Messungen[2]) erhält man bei Berücksichtigung der Tatsache, daß die He-Werte damals noch um 0,8 Volt zu hoch angenommen wurden, und er mit He geeicht hatte, diesen Wert. — Versucht man nun, die drei Terme mit den Energiewerten 7,9 Volt, 13,0 Volt und 14,8 Volt als

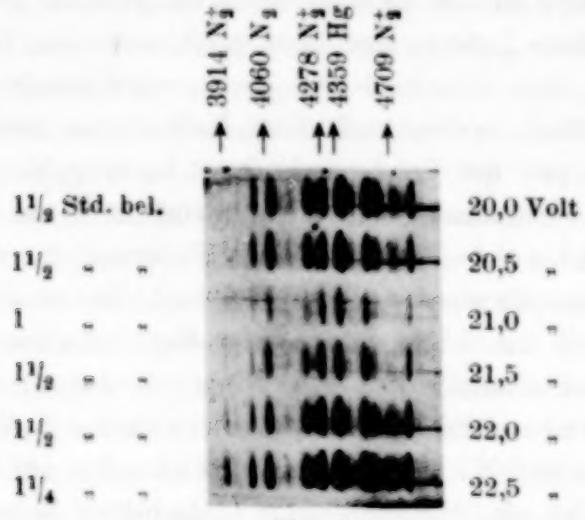


Fig. 2.

Glieder einer Serie aufzufassen, so kommt man mit einer gewöhnlichen Ritzformel auf eine Ionisierungsspannung von 16,3 Volt. Die Ritzformel hat die Form:

$$\frac{R}{\left(m - 0{,}073 + \frac{0{,}346}{m^2}\right)^2}.$$

Benutzt man umgekehrt die gemessene Ionisierungsspannung von 16,5 Volt, so errechnet man daraus folgende Terme:

$$69\,700 = \frac{R}{1{,}25^2},$$

$$28\,400 = \frac{R}{1{,}96^2},$$

$$13\,800 = \frac{R}{2{,}82^2}.$$

Die Übereinstimmung dieser Terme mit einer Rydberg-Ritzformel ist etwas schlechter als mit einer Seriengrenze von 16,3 Volt, doch eine

[1]) Smyth, Proc. Roy. Soc. **104**, 121, 1923.
[2]) E. Brandt, l. c.

Übereinstimmung der Folge der Elektronenterme mit einer Ritzserie ist im allgemeinen bei Molekülen nicht zu erwarten. Die Bindung der Kerne im Molekül ist nämlich von der Elektronenkonfiguration abhängig, wie aus der verschiedenen Größe der Schwingungsquanten, die zu den einzelnen Elektronensprüngen gehören, ersichtlich ist. Das bedeutet aber, daß bei dem Übergang des Elektrons von einem Anregungszustand zu einem anderen selbst bei Erhaltung der Schwingungs- und Rotationsquantenzahl Energie in das Kernsystem hineingesteckt oder daraus entnommen wird. Diese Beträge sind dann groß, wenn das Trägheitsmoment des Moleküls in den verschiedenen Anregungszuständen starke Änderungen erfährt. Da beim Stickstoff diese Änderungen ziemlich klein sind, wie aus der Analyse des Bandenspektrums hervorgeht, wird hier eine annähernde Übereinstimmung mit einer Ritzformel am ehesten zu erwarten sein. Bisher ist der Fall einer Ritzformel für die Elektronensprünge eines Moleküls nur beim He[1]) bekannt. Berechnet man sich nun einen vierten Term der obigen Serie unter der Annahme, daß von dort ausgehende Banden ebenfalls auf dem Niveau I endigen, so kommt man dabei in die Gegend von 2000 Å. In der erwähnten Notiz in der Nature haben nun Birge und Hopfield sehr schwache Banden in diesem Spektralbereich gefunden, die sie noch nicht eingeordnet haben. Hoffentlich gelingt es, einen Teil dieser Banden an dieser Stelle einzuordnen.

Abschätzung der Dissoziationsarbeit des Stickstoffs. Die Festlegung der Anregungsstufen des Stickstoffs ermöglicht es nun, eine Schätzung der Dissoziationsarbeit des Stickstoffmoleküls vorzunehmen, sowie man eine Hypothese über die Natur des sogenannten aktiven Stickstoffs macht. Diese Hypothese wird durch neuere Untersuchungen über das Verhalten dissoziierten Wasserstoffs sehr nahegelegt. Im Jahre 1900 beobachtete Lewis[2]) in einem mit Stickstoff gefüllten Entladungsrohr, durch welches eine kondensierte Entladung geschickt wurde, daß nach Abschalten der Spannung das Rohr nachleuchtete. Er photographierte mit Hilfe einer rotierenden Scheibe das Spektrum des Nachleuchtens bei Unterbrechung der Entladung. Später haben R. J. Strutt[3]) und A. Fowler und R. J. Strutt[4]) in einer Reihe von Untersuchungen das spektroskopische und das chemische Verhalten des nachleuchtenden „aktiven" Stick-

[1]) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A) **91**, 208, 1915; W. E. Curtis und R. G Long, ebenda (A) **108**, 513, 1925.

[2]) E. P. Lewis, Astrophys. Journ. **12**, 8, 1900; **20**, 49, 1904.

[3]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London **85**, 219, 1911; **86**, 56, 262, 1911.

[4]) A. Fowler und R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London **85**, 377, 1911.

stoffs studiert. Sie haben festgestellt, daß besonders intensiv Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe auftreten. Es war diese Feststellung darum nicht ganz leicht, weil diese Banden in einer gänzlich anderen Intensitätsverteilung auftreten, wie in einem gewöhnlichen Entladungsrohr. Über den aktiven Stickstoff sind häufiger Hypothesen gemacht worden. Strutt[1]) vermutete aus dem Einfluß, den eine Temperaturänderung auf das Nachleuchten hat, daß es vielleicht durch einen Assoziationsprozeß hervorgerufen sein kann, d. h. dissoziierte Stickstoffatome verbinden sich wieder zu molekularem Stickstoff. Er sah nämlich, daß eine Erhöhung der Temperatur den Effekt verringerte, eine Abkühlung hingegen vergrößerte. Doch hat er den Gedanken nicht weiter verfolgt. Später hat Saha[2]) Betrachtungen über die Natur des aktiven Stickstoffs angestellt. Er sagt folgendes: Im Nachleuchten werden Banden beobachtet, die von einem angeregten Stickstoffmolekül ausgesandt werden. Es werden außerdem auch die Banden vorhanden sein, die vom ersten Anregungszustand zum Normalzustand zurückgehen, aber da sie in der Gegend von 1200 bis 1600 Å liegen, sind sie mit Quarzoptik nicht sichtbar. Die sichtbaren Banden, die beobachtet werden, sind nun sekundären Ursprungs, d. h. aktiver Stickstoff ist in Wirklichkeit ein N_2-Molekül, das im ersten Anregungszustand sich befindet. (In unserer Figur ist es das Energieniveau von 7,9 Volt.) Sind fremde Gasatome zugegeben, so kann es durch einen Stoß zweiter Art seine Energie an diese abgeben. Saha bespricht weiter von diesem Standpunkt aus das Erscheinen verschiedener Metallinien im aktiven Stickstoff. Die Schwierigkeit, daß absolut reiner Stickstoff kein Nachleuchten zeigt[3]), versucht er dadurch zu erklären, daß er sagt, aktiver Stickstoff wird zwar da sein, doch regt er unter diesen Bedingungen nicht die ersten positiven Banden an, sondern es findet eine direkte Rückkehr zum Normalzustand statt. Hätte man den aktiven Stickstoff auf Grund seiner chemischen Eigenschaften gesucht und nicht nur auf sein spektrales Verhalten geachtet, so wäre er wohl auch in diesem Falle gefunden worden. Gegen die Betrachtungsweise von Saha ist mancherlei einzuwenden. Die letzte Erklärung empfindet er selbst als Schwierigkeit. Ferner ist die Intensitätsverteilung der ersten posi-

[1]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **85**, 219, 1911.

[2]) M. N. Saha und N. K. Sur, Phil. Mag. **48**, 421, 1924.

[3]) Tiede und Doncke, Chem. Ber. **46**, 4065, 1913; **47**, 801, 1914; Comte, Phys. ZS. **14**, 74, 1913; Strutt, Phys. ZS. **14**, 215, 1913; Proc. Roy. Soc. **88**, 539, 1913; **91**, 303, 1915; M. Pirani und E. Lax, Wissenschaftl. Veröff. Siemens-Konzern **2**, 203, 1922.

tiven Gruppe im Nachleuchten nach Sahas Erklärung nicht zu verstehen. Schließlich ist überhaupt die Dauer des Nachleuchtens, das Sekunden dauern kann, nicht verständlich, wenn man mit Saha die normale Lebensdauer des Anregungszustandes zu etwa 10^{-8} bis 10^{-9} Sekunden annimmt. Aus diesen letzten Gründen schlägt Birge[1]) eine andere Erklärung vor. Seine Schlußweise ist die folgende: Bandenspektren werden von Molekülen ausgesandt und die erste positive Gruppe hat als Träger das neutrale Stickstoffmolekül, folglich muß der Träger des Nachleuchtens irgend eine Form eines neutralen N_2-Moleküls sein. Die Intensitätsverteilung ist nun derart, daß in allen vier auftretenden Gruppen gerade diejenige Bande am stärksten auftritt, die von einem Anfangszustand mit dem Schwingungsquant 11 ausgeht. Die Übergänge finden nach Endzuständen mit den Schwingungsquanten 9, 8, 7, 6 statt. Die von Anfangszuständen mit den Quanten 10 und 12 ausgehenden Banden sind auch vorhanden, aber in schwächerer Intensität, und die übrigen Schwingungszustände fehlen fast vollständig. Daher nimmt Birge an, daß ein Stickstoffmolekül, das den ersten Elektronensprung von 9,3 Volt + 10,11 oder 12 Schwingungsquanten an Energie besitzt, metastabil ist. Vorwiegend soll es 11 Schwingungsquanten besitzen. Dieser aktive Stickstoff soll in der Entladung gebildet werden, allmählich in das Seitenrohr, in dem das Nachleuchten beobachtet wird, diffundieren, dort längere Zeit existieren und dann unter Aussendung der entsprechenden Banden in einen tieferen Energiezustand übergehen können. Da es infolge seiner Elektronensprungenergie einen Energieüberschuß hat, vermag es Verunreinigungen leicht anzuregen in der von Saha und Sur diskutierten Art. Birge berechnet weiter die Energie dieses metastabilen Stickstoffmoleküls mit 11 Schwingungsquanten zu etwa 11,5 Volt; mit den oben angegebenen Werten sind es 11,4 Volt. Daß das Nachleuchten nur in spurenweise verunreinigtem Stickstoff vor sich geht, deutet Birge so, daß Zusammenstöße mit Fremdatomen (oder freien Elektronen) den aktiven Stickstoff in eine stabile Form zurückführen. Die Schwierigkeit der Birgeschen Erklärung liegt darin, daß nicht einzusehen ist, wieso ein Stickstoffmolekül in einem höheren Elektronenzustand nur mit 11 (manchmal auch 10 oder 12) Schwingungsquanten, nicht aber mit mehr oder weniger Schwingungsquanten metastabil sein soll. Im übrigen sollte dann dieser ad hoc angenommene metastabile Zustand sich auch im Entladungsrohr geltend machen. Diese Hypothese von Birge ist neuerdings von Foote, Ruark

[1]) R. T. Birge, Nature **114**, 642, 1924.

und Chenault[1]) in etwas veränderter Weise angenommen worden, indem sie einen metastabilen Molekülzustand zwischen 9,5 und 9,6 Volt vermuten. Diese Auffassung ist abzulehnen, da sie sogar schon im Widerspruch zum Auftreten der ersten positiven Banden ist.

An Stelle dieser Hypothesen kann man versuchen, auf die ursprüngliche Vermutung Strutts zurückzugreifen, daß der aktive Stickstoff nichts anderes ist als einatomiger Stickstoff, eine Vermutung, die auch Lewis[2]) nicht für ausgeschlossen hält. Man kann nämlich mit dieser Auffassung nicht nur das Nachleuchten und die durch aktiven Stickstoff angeregten Leuchtprozesse verstehen, sondern auch zu einer recht genauen Abschätzung der Dissoziationsarbeit[3]) des Stickstoffs kommen, wenn man die Erfahrungen von R. W. Wood[4]) und K. F. Bonhoeffer[5]) über einatomigen Wasserstoff hinzunimmt und diejenigen von F. Haber[6]) und seinen Mitarbeitern über die Vorgänge bei der Chemilumineszenz. Wood und später Bonhoeffer haben gezeigt, daß in den Teilen eines mit nicht ganz reinem Wasserstoff gefüllten Entladungsrohres, die weit von den Elektroden entfernt sind, unter dem Einfluß der Entladung der Wasserstoff praktisch vollständig dissoziiert ist und in einatomiger Form aus dem Rohr durch schnellwirkende Pumpen in Ansatzrohre hinübergepumpt werden kann. Die Verunreinigung, z. B. Sauerstoff oder Wasserdampf, dient dazu, die katalytische Rückbildung der Wasserstoffatome zu Molekülen an der Wand zu verhindern. Metalle und andere Substanzen mit katalytisch wirkenden Oberflächen, die in den Strom des dissoziierten Wasserstoffs hineingebracht werden, bewirken Molekülbildung, wobei sie durch die frei werdende Wärmetönung zum Glühen gebracht werden. Aus der Lebensdauer der Wasserstoffatome im Gas, die bei Bonhoeffer bis zu $^1/_3$ Sekunde beobachtet ist, geht hervor, daß nicht bei einem Zusammenstoß zweier Wasserstoffatome Molekülbildung eintreten kann, sondern daß dies nur bei sehr viel seltener stattfindenden Vorgängen, nämlich den Dreierstößen der Fall sein kann. Daß der Stoßprozeß offenbar so vor sich geht, zeigt sich deutlich darin, daß leicht anregbare Gase, die man

---

[1]) Foote, Ruark und Chenault, Phys. Rev. **25**, 241, 1924.

[2]) E. P. Lewis, Nature **111**, 599, 1923.

[3]) In einer kürzlich erschienenen Arbeit schätzt A. Eucken die Dissoziationswärme von Stickstoff und Sauerstoff auf etwa 400000 cal. (A. Eucken, Ann. d. Chem. **440**, 111, 1924.)

[4]) R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 538, 1922; Proc. Roy. Soc. **102**, 1, 1922.

[5]) K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924.

[6]) Siehe z. B. F. Haber und W. Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922; H. Kallmann und H. Fränz, Naturw. **13**, 441, 1925.

zumischt, als dritter Partner beim Stoß durch die frei werdende Energie des sich rekombinierenden Moleküls angeregt werden, z. B. tritt beim Natrium die *D*-Linie auf. Diese Chemilumineszenz ist ganz analog der von Haber und Zisch beobachteten Chemilumineszenz bei der Kochsalzbildung aus Natriumgas und Chlorgas. Bonhoeffer hat versucht, die Dissoziationswärme des Wasserstoffs aus der bekannten Anregungsenergie der gerade noch angeregten Spektrallinien festzustellen. Wenn auch hierüber noch keine endgültigen Resultate von ihm veröffentlicht sind, so scheint dies doch das aussichtsreichste Verfahren zur Bestimmung der Dissoziationswärme des Wasserstoffs zu sein. Die Analogie zum Verhalten des aktiven Stickstoffs liegt auf der Hand. Der Unterschied gegenüber Wasserstoff besteht nur darin, daß die Dissoziationsarbeit des Stickstoffs wesentlich größer ist und sogar genügt, normale Stickstoffmoleküle bei einem Dreierstoß zum Leuchten anzuregen. Da nach obigem die Anregungsstufen der Stickstoffbanden bekannt sind, so läßt sich hieraus angeben, daß die Dissoziationsarbeit größer sein muß als die Energie, die zur Anregung des 11. Schwingungsquants der ersten positiven Gruppe nötig ist, und kleiner als die zur Anregung der Nullbande der zweiten positiven Gruppe notwendige Energie. Daraus ergeben sich als Grenzen für die Dissoziationsarbeit des Stickstoffs die Werte 11,4 und 13,0 Volt, d. h.

$$11{,}4 \text{ Volt} < \text{Dissoziationsarbeit} < 13{,}0 \text{ Volt}.$$

In Kalorien sind die Grenzen 260000 und 296000 cal.

Aus dem bevorzugten Auftreten der Banden mit den Schwingungsquanten 10, 11 und 12 (hauptsächlich 11) zeigt sich, daß die Dissoziationsarbeit wesentlich näher an der unteren als an der oberen Grenze liegt [1]). Alle Verunreinigungen, deren Emissionen im Nachleuchten auftreten, haben kleinere Anregungsspannungen als 11,4 Volt. Die Anwesenheit kleiner Spuren von Sauerstoff, die zur Erzeugung des Nachleuchtens sich als notwendig ergeben haben, dienen, wie beim Wasserstoff, zur Verhinderung der Wandkatalyse. Um die Stickstoffatome, die für das Nachleuchten nötig sind, durch die Entladung zu erzeugen, muß diese so beschaffen sein, daß sie hoch angeregte Stickstoffmoleküle, die mehr Energie haben, als es der Dissoziationsarbeit entspricht, erzeugt. Diese können dann bei einem Stoß dissoziieren. In der Tat gibt Strutt an, daß das Nachleuchten besonders kräftig ist, wenn die erregende Entladung stark die

[1]) Dafür spricht auch, daß Merton und Pilley in einem Gemisch A-N_2 das Linienspektrum des Stickstoffs nicht anregen konnten, wohl aber in einem Gemisch He-N_2. (Merton und Pilley, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 411, 1925.)

Banden der vierten positiven Gruppe zeigt, d. h. wenn die Stickstoffmoleküle viel mehr Energie als die Dissoziationsenergie besitzen. Es ist zu erwarten, daß das Nachleuchten besonders intensiv ist, wenn eine so stark kondensierte Entladung zu seiner Anregung benutzt wird, daß im Spektrum der erregenden Entladung bereits die Atomlinien des Stickstoffs auftreten, die ja das Vorhandensein von freien Stickstoffatomen beweisen. Nun haben Fowler und Strutt[1]) einen Versuch gemacht mit einem Kapillarrohr, das sie so betrieben, daß die Entladung nur Atomlinien des Stickstoffs zeigte. Mit diesem Rohr konnten sie kein Nachleuchten hervorrufen. Obgleich dieser Versuch gegen die Annahme, daß aktiver Stickstoff einatomiger Stickstoff ist, zu sprechen scheint, ist er doch kein stichhaltiger Beweis dagegen. Da das Kapillarrohr während der Entladung sehr heiß wird, findet eine weitgehende Reinigung der Wände statt, was eine dauernde Katalyse zur Folge hat. Auf diese Weise konnte der atomare Stickstoff nicht aus der Kapillare herausdiffundieren.

Der Helmholtzgesellschaft schulde ich vielen Dank für die Bewilligung von Mitteln zur Beschaffung von Material.

Göttingen, II. Phys. Institut der Universität, August 1925.

---

[1]) A. Fowler und R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **85**, 385, 1911.

Bemerkungen zur Erwiderung des Herrn G. Maneff[1]) auf meine Kritik[2]) seiner Gravitationsgleichung.

Von **A. H. Bucherer** in Bonn.

(Eingegangen am 14. September 1925.)

Herr G. Maneff wehrt sich gegen meine Kritik seiner Arbeit, indem er im wesentlichen geltend macht, daß ich, von anderen Grundlagen ausgehend, die Gleichungen:

$$dE = -\frac{\mu m}{r^2}\,dr, \tag{1}$$

$$E = E_0\left(1 + \frac{\mu}{rC^2}\right) \tag{1a}$$

nicht auf die kinetische Energie beziehe; ferner, daß bei ihm kein Rechenfehler vorliege und endlich, daß seine Formeln zu einer Rotverschiebung und nicht, wie von mir behauptet wird, zu einer Violettverschiebung führen.

Ich erlaube mir, hierzu folgendes zu bemerken. Wenn ich E der Gleichung (1) nicht als kinetische Energie E_{kin} gedeutet habe, so geschah dies, weil diese Auffassung sofort zu widersinnigen Folgen führt, wie gezeigt werden soll. Es lag um so näher, E als die Hasenöhrlsche Gesamtenergie E_{tot} der Masse m:

$$mc^2 = E_{tot} \tag{2}$$

aufzufassen, als G. Maneff selbst diese Totalenergie E_{tot} in derselben Gleichung als identisch mit E verwendet. Bei dieser Deutung von E muß offenbar die linke Seite von (1) positiv werden.

Ich will nunmehr die Voraussetzungen G. Maneffs zugrunde legen und zeigen, daß die Konsequenzen unhaltbar sind. Eine Masse m bewege sich frei im Gravitationsfelde. Äußere Kräfte fehlen. Ist E die kinetische Energie, so folgt aus dem Energiesatz mit leichtverständlichen Bezeichnungen allerdings Gleichung (1).

Nun begeht aber Herr Maneff den Fehler, E_{kin} mit E_{tot} zu identifizieren. Er dividiert nämlich (1) durch (2) und erhält nach Integration die erwähnte Gleichung (1a). E_0 bedeutet hier die kinetische Energie außerhalb des Feldes. Abgesehen von der Verwechslung von E_{kin} und E_{tot} hat Herr Maneff noch übersehen, daß E_{tot} eine Konstante ist und

[1]) G. Maneff, ZS. f. Phys. **33**, 28, 1925, und **31**, 786, 1925.

[2]) A. H. Bucherer, ebenda **32**, 406, 1925.

keine Variable, denn die Gesamtenergie der Masse m ändert sich bei freier Bewegung im Schwerefelde nicht, da jede Änderung der kinetischen Energie durch eine Änderung der potentiellen Energie E_{pot} kompensiert wird. Gleichung (1a) ist daher nicht aufrechtzuerhalten. Nach Erkenntnis dieser fundamentalen Irrtümer liegt es nahe, an die zuerst von Herrn K. Försterling und dann später unabhängig von mir abgeleitete Beziehung

$$E = E_0\left(1 - \frac{\mu}{r c_0^2}\right) \tag{3}$$

zu erinnern, wo E_0 die Energie eines Lichtquants bei $r = \infty$ bedeutet, E bezieht sich auf die Masse eines im Abstande r vom Zentralkörper im ruhenden Hohlkörper befindlichen Lichtquants. Aus dieser Gleichung ergibt sich mit Hilfe der Quantenformel $E = h\nu_r$, $E_0 = h\nu_0$ die bekannte Rotverschiebung:

$$\nu_r = \nu_0\left(1 - \frac{\mu}{r c_0^2}\right). \tag{4}$$

Offenbar kann die Maneffsche Gleichung (1a) keine Rotverschiebung ergeben, entgegen der Behauptung des Herrn Maneff. Durch eine Verwechslung des Vorzeichens schreibt Herr Maneff

$$E_1 = E_2 e^{-\frac{\mu}{r_2 c^2}} = E_2\left(1 - \frac{\mu}{r_2 c^2}\right). \tag{5}$$

Vergleicht man mit (1a), so ist sofort ersichtlich, daß E_1 nur die Energie der Masse m auf der Erde und E_2 die auf der Oberfläche der Sonne sein kann; mit anderen Worten, das Vorzeichen ist falsch. In Wirklichkeit ergibt sich aus der Gleichung (1a) eine Violettverschiebung.

Es ist überraschend, daß Herr Schaposchnikow in einem Aufsatz [1]) über die Rotverschiebung bei einer Erörterung der Maneffschen Arbeit wesentlich dieselben Rechenfehler begeht und dabei Herrn Maneff in einer Anmerkung gegen meine Kritik dieser Fehler verteidigt. Herr Schaposchnikow gelangt unter nicht wesentlich verschiedenen Voraussetzungen zu denselben Gleichungen wie Herr Maneff, und unter Begehung desselben Fehlers gelangt er zur Gleichung; siehe l. c., S. 711

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{\mu}{c^2 r^2}\, dr, \tag{6}$$

die wiederum offenbar eine Violettverschiebung darstellt, und nur durch Verwechslung des Vorzeichens beim Integrieren gelangt

[1]) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **33**, 710, 1925.

er zu einer Rotverschiebung. Integriert man Gleichung (6) und bezeichnet den Wert von ν, der bei $r = \infty$ besteht, mit ν_0 und mit ν_1 den bezüglichen Wert auf der Sonnenoberfläche, ferner den Radius der Sonne mit R, so folgt:

$$\log \frac{\nu_1}{\nu_0} = -\int_{\infty}^{R} \frac{\mu}{c^2 r^2}\, dr, \tag{7}$$

$$\nu_1 = \nu_0 \left(1 + \frac{\mu}{R c^2}\right). \tag{7a}$$

Dies stellt die Violettverschiebung dar.

Zusammenfassung. Es wird in dieser Erwiderung gezeigt, daß die Hauptgleichung des Herrn G. Maneff einen inneren Widerspruch enthält und ganz unhaltbar ist. Diese Gleichung würde zu einer Violettverschiebung führen. Nur durch die Verwechslung eines Vorzeichens gelangt Herr Maneff zu einer Rotverschiebung. Die richtige Ableitung der Rotverschiebung wurde zuerst von Herrn K. Försterling und dem Verfasser gegeben. Es wird nachgewiesen, daß Herr Schaposchnikow im wesentlichen dieselben Fehler begeht.

Bonn, den 10. September 1925.

Berichtigungen zu meiner Arbeit: Über bisher unbekannte Eigenschaften einfacher Verbindungen und Betrachtungen über die Arten des festen Zustandes[1]).

Von **Ernst Friederich** in Berlin.

(Eingegangen am 20. September 1925.)

In dieser vorläufigen Veröffentlichung sind einige Irrtümer und Ungenauigkeiten unterlaufen, die an den Gesamtergebnissen und Schlußfolgerungen nichts ändern, jedoch berichtigt seien.

1. Daß der Wurtzit in kaltem Zustand den Strom leite, war nach den Angaben der Handbücher anzunehmen. Herr Professor Gudden macht mich darauf aufmerksam, daß das Zinksulfid auch als Wurtzit ein vorzüglicher Isolator ist, und eine gegenteilige Beobachtung nur an stark verunreinigtem (mineralischem?) Material gemacht sein kann.

2. Niederes Titanoxyd unbestimmter Zusammensetzung (mit 7,7 Proz. Gewichtszunahme beim Glühen an der Luft) hat einen viel höheren Widerstand als infolge einer Verwechslung mit einem Material, das 15 Proz. Ti C enthielt, angegeben. Es wurde gefunden für vollkommen kohlenstofffreies Material $\sigma \cdot 10^4$ zu etwa 18000 Ohm bei Zimmertemperatur[2]).

3. In der Zusammenstellung der den Strom leitenden festen chemischen Verbindungen ist auch die Verbindung Ta_2O_3 erwähnt. Es ist jedoch zweifelhaft, ob für die Messung eine solche Verbindung wirklich vorlag. Ihre Herstellbarkeit bleibt überhaupt zweifelhaft; die Angabe ist also zu streichen.

4. Die Bezeichnung „Kernelektronen" in der Zusammenstellung ist mißverständlich. Wie aus der Arbeit ganz klar hervorgeht, handelt es sich nicht etwa um die Elektronen des Atomkerns, sondern die Elektronen innerer Schalen. Es sei erwähnt, daß es früher vielfach üblich gewesen ist, auch den Rest des Atoms, der nach Abtrennung der Valenzelektronen übrigbleibt, als Kern zu bezeichnen, siehe z. B. Nernst, Lehrbuch, Auflage 1921, S. 458 oben.

5. S. 826, Zeile 2, muß es statt Metallatome Metalloidatome heißen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 813, 1925.

[2]) Siehe auch die inzwischen erschienene Veröffentlichung über Herstellung und Eigenschaften hochschmelzender niederer Oxyde in der ZS. f. anorg. Chem. **145**, 127, 1925.

Berichtigung zu der Arbeit: Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Von T. Ehrenfest-Afanassjewa [1]).

Die im Text (S. 934 bis 935) gegebene Formulierung des Axioms A ist offenbar unrichtig und muß durch die untenstehende Formulierung ersetzt werden; denn längs einem endlichen nichtadiabatischen Wege $\left(\text{d. h. mit } \int_1^2 dQ \neq 0\right)$ kann man stets zwei beliebige Zustände ineinander überführen, auch wenn sie auf einer und derselben Adiabaten liegen. Es ist aber wesentlich anders, wenn die beiden Zustände 1 und 2 unendlich benachbart sind und der infinitesimale Weg zwischen ihnen nicht adiabatisch ist ($dQ \neq 0$): das Axiom A soll besagen, daß es keinen endlichen adiabatischen Weg gibt, um sie ineinander überzuführen.

Das Axiom A ist folgendermaßen zu formulieren:

§ 2. **Axiom A** (Entropieaxiom). Wenn der Ausdruck dQ bei Übergang eines thermisch homogenen Systems aus einem Zustande 1 in einen unendlich benachbarten Zustand 2 von Null verschieden ist, so sind die Zustände 1 und 2 nicht längs einem rein adiabatischen quasistatischen Wege ineinander überführbar.

Leiden, den 9. September 1925.

---

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 933—945, 1925.

Elektronenbahnen.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1925.)

Für den Fall, daß die die Elektronen aussendende Kathode ein sehr dünner Glühdraht ist, wird eine einfache Methode zur Berechnung der Bahnen der ausgesandten Elektronen in homogenen Feldern und einem einfacheren inhomogenen Felde gegeben.

So einfach die Gleichung der Elektronengeschwindigkeit im Vakuum:

$$c = \sqrt{2\frac{e}{m} \cdot V} \tag{1}$$

$\left(\frac{e}{m} = \frac{\text{Ladung}}{\text{Masse}}, V = \text{durchlaufene Spannung}\right)$ ist, so verwickelt werden im allgemeinen die daraus folgenden Elektronenbahnen, wenn, wie es bei den praktisch vorkommenden Elektronenströmungen vielfach der Fall ist, die Feldstärke nach Richtung und Intensität sich auf der Elektronenbahn dauernd ändert.

Ist jedoch die Glühkathode, von der die Elektronen ausgehen, ein Glühdraht, dessen Durchmesser im Vergleich zu den Abmessungen des Entladungsraumes sehr klein ist, so wird der Überblick über die Elektronenbahnen sehr erleichtert, wenn folgende Betrachtungsweise angewandt wird: Es sei ein unendlich langer Glühdraht vom Halbmesser r auf dem Potential P umgeben von einer Anode im Abstande R auf dem Potential Null. Dann ist das Potential P_x eines Punktes A im Raume, der um die Strecke x von der Glühdrahtachse entfernt ist:

$$P_x = P\frac{\ln\frac{R}{x}}{\ln\frac{R}{r}}. \tag{2}$$

Diese Gleichung ist auch bei endlichem Glühdraht hinreichend erfüllt, solange die Drahtlänge groß gegen r ist. Aus ihr folgt, daß bei sehr kleinem r fast das gesamte Potentialgefälle zwischen r und R in unmittelbarer Nähe des Glühdrahtes liegt. In diesem Falle kommt es auf die Form der Anode kaum noch an. Auch ebene Anoden ergeben in der Nähe der Kathode praktisch die gleiche Potentialverteilung.

Bestehen die Elektroden einer Elektronenröhre, um den einfachsten Fall herauszugreifen, gemäß Fig. 1 aus den beiden planparallelen Elektroden A und B von 6 cm Länge in 2 cm Abstand und dem Kathodenglühdraht K von 0,05 mm Radius (senkrecht zur Papierebene) in der Mitte zwischen ihnen, so besteht bei den in Fig. 1 eingetragenen Potentialen in einer senkrecht zu A und B durch K gelegten Ebene die in Fig. 2 wiedergegebene Potentialverteilung. Analog würde sich die gesamte Potentialverteilung im Raume zwischen A und B durch eine gemäß der schrägen Geraden der Fig. 2 geneigte Ebene darstellen lassen, in die an der Stelle der Kathode ein ganz enges 50 Volt tiefes Loch eingesenkt ist.

Demnach lassen sich die Kräfte, die auf die Glühelektronen im Raume zwischen A und B ausgeübt werden, in zwei Teile zerlegen:

Die Elektronen erlangen erstens eine 50 Volt entsprechende Geschwindigkeit fast vollständig in einer so eng um die Kathode liegenden

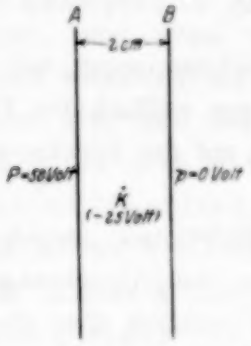


Fig. 1.

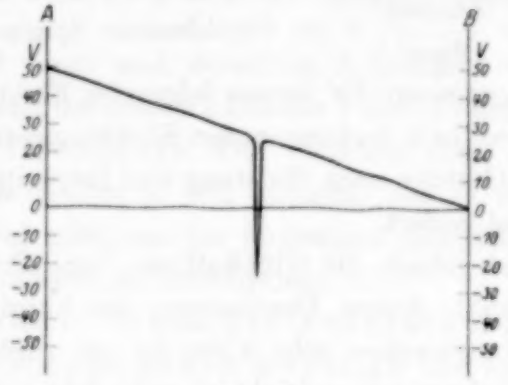


Fig. 2.

Zone, daß das konstante Potentialgefälle zwischen A und B in ihr vernachlässigt werden kann. Das heißt, es lassen sich die wirklichen Elektronen ohne wesentlichen Fehler durch Elektronen ersetzen, die von der Achse des Glühdrahtes gleichmäßig radial nach allen Seiten mit einer 50 Volt entsprechenden konstanten Geschwindigkeit ausgehen.

Zweitens unterliegen diese Elektronen konstanter Ausgangsgeschwindigkeit der Wirkung des homogenen Feldes $\mathfrak{E}$ zwischen A und B.

Folglich ist die Bahn der Elektronen die Gleiche wie die von Körpern, die von einem Punkte aus nach allen Richtungen einer senkrecht durch den Punkt gehenden Ebene mit gleicher Geschwindigkeit im Schwerefeld der Erde (bei Vernachlässigung des Luftwiderstandes) geworfen werden. Das heißt, sämtliche Elektronen beschreiben Parabeln, deren Form durch die Ausgangsrichtung, die für alle gleiche Geschwindigkeit v und die Feldstärke $\mathfrak{E}$ eindeutig bestimmt ist.

Die Umhüllende dieser sämtlichen Elektronenbahnen ist ebenfalls eine Parabel von der allgemeinen Gleichung

$$y = \frac{c^2}{2g} - \frac{g}{2c^2}x^2, \tag{3}$$

wo c die Geschwindigkeit und g die Feldbeschleunigung der Elektronen ist. Da nun

$$g = \frac{e}{m}\mathfrak{E} \quad \text{und} \quad c^2 = \frac{2e}{m}V,$$

ergibt sich

$$y = \frac{V}{\mathfrak{E}} - \frac{\mathfrak{E}}{4V}x^2. \tag{4}$$

Es fällt also das Verhältnis von Ladung zu Masse aus der Gleichung heraus. Die Gleichung gilt für alle elektrisch geladenen Teilchen, einerlei welche Ladung und Masse sie besitzen, sofern sie nur ihre Geschwindigkeit lediglich den elektrischen Feldkräften verdanken. Elektronen, negative Ionen, größere kolloidale geladene Teilchen und unter Berücksichtigung des Vorzeichens auch positive Ionen beschreiben in gleichen Feldern die gleichen Bahnen.

Finden sich also bei einer Entladung Teilchen, deren Bahnen von den normalen abweichen, so haben sie entweder einen Teil ihrer Geschwindigkeit nichtelektrischen Kräften (z. B. Verdampfungs- oder Zerstäubungsprozessen) zu verdanken, oder es hat auf ihrem Wege eine Änderung der Ladung stattgefunden. So leuchtet z. B. ohne weiteres ein, daß neutralisierte Teilchen vom Augenblick ihrer Neutralisierung an geradlinig weiterfliegen, da das Schwerefeld der Erde bei den hier in Frage stehenden Geschwindigkeiten vernachlässigt werden kann.

Von Fräulein Annemarie Katsch ist eine elegante Methode ausgearbeitet[1]), derartige Elektronenbahnen sichtbar zu machen. Sie beruht darauf, daß nicht das äußerste erreichbare Vakuum benutzt, sondern ein Gasdruck von 10^{-4} bis 10^{-5} mm zugelassen wird, so daß ein sehr geringer Bruchteil der Elektronen auf dem Wege von der Kathode zu den Anoden mit den Gasmolekülen einmal zusammenstößt und dadurch, daß er das getroffene Molekül zum Leuchten anregt, den Ort des Zusammenstoßes markiert. Da etwa jedes hundertste Elektron unterwegs einen Zusammenstoß erleidet, werden die Elektronenbahnen dadurch nicht merklich verändert, während das Leuchten bereits zur Beobachtung und zum Photographieren ausreicht. Man erhält auf diese Weise mit einer

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 287, 1925.

gleich zu besprechenden Einschränkung das gesamte von den Elektronen durchströmte Gebiet als leuchtende Zone, deren Umhüllende durch die Parabel der Formel (4) gebildet wird. Die Einschränkung besteht darin, daß die Elektronen nur dann anzuregen vermögen, wenn ihre Geschwindigkeit mindestens gleich der Anregungsgeschwindigkeit des benutzten Gases ist. Nun verlieren diejenigen Elektronen, die eine gegen das Feld gerichtete Geschwindigkeitskomponente haben, zunächst kinetische Energie, und dieser Energieverlust ist der gegen das Feld erreichten „Steighöhe" proportional. Vermag also ein senkrecht gegen das Feld austretendes, in der Parabelachse laufendes Elektron mit Hilfe einer Kathodenspannung von V Volt in einer Steighöhe von a cm den Parabelscheitel zu erreichen, und ist v_a die Anregungsspannung, so verliert es im Abstand $d = a\frac{v_a}{V}$ vom Parabelscheitel die Fähigkeit, anzuregen. Eine in diesem Abstande d senkrecht zur Parabelachse gezogene Gerade ist der geometrische Ort aller Elektronen der v_a entsprechenden Geschwindigkeit, also die Grenze des Leuchtens. Die über ihr liegende Kuppe der Parabel fehlt bei der Leuchterscheinung.

Ferner ist für die Beurteilung der leuchtenden Zone die Verteilung der Leuchtintensität in ihr von Wichtigkeit. Diese ist offenbar da am größten, wo die Elektronenbahnen am dichtesten sind. Das ist nun in der Umhüllenden und in ihrer Nähe um so mehr der Fall, je weiter die in Frage stehende Stelle vom Parabelscheitel entfernt ist, während die Bahndichte senkrecht über der Kathode, in der Mitte des geraden Grenzstriches, am geringsten ist. Also erscheint die Umhüllende zu beiden Seiten der Parabel als heller Wulst, während in der Mitte des Grenzstriches die Helligkeit so gering wird, daß statt des geraden Striches eine sattelartige Senkung vorgetäuscht wird, zumal auch bei vielen Spektrallinien der Prozentsatz der zur Anregung führenden Stöße in der Nähe der Anregungsgeschwindigkeit gering ist.

In Fig. 3 sind sechs verschiedene Elektronenbahngruppen eingetragen, die unter folgenden Voraussetzungen nach Gleichung (4) berechnet wurden: A und B sind zwei planparallele Elektroden von 2 cm Abstand, 6 cm Länge und solcher Breite, daß das Feld zwischen ihnen als homogen angesehen werden kann. In der Mitte zwischen ihnen befindet sich der Kathodenglühdraht K. A und B sind überall auf den Potentialen 50 und 0 Volt, K ist auf den in den Abbildungen angegebenen Potentialen, v_a ist zu 8 Volt angenommen. Soweit die Kurven außerhalb des Raumes zwischen A und B verlaufen, sind sie nicht mehr streng richtig, weil die

Felder nicht mehr konstant sind. Ist das Feld Null, so laufen die Elektronen geradlinig weiter. Vielfach werden sie jedoch bei der Annäherung an die Gefäßwände durch die auf diesen aufgespeicherten Ladungen stark beeinflußt.

Die theoretisch errechneten Kurven der Fig. 3 decken sich durchaus mit den von Fräulein Katsch mit Hilfe wesentlich kleinerer Elektrodenabmessungen erhaltenen Aufnahmen.

Bei anderen Elektrodenanordnungen ist analog zu verfahren. Zuerst ist nach den Methoden der Elektrostatik das Feld zwischen den beiden

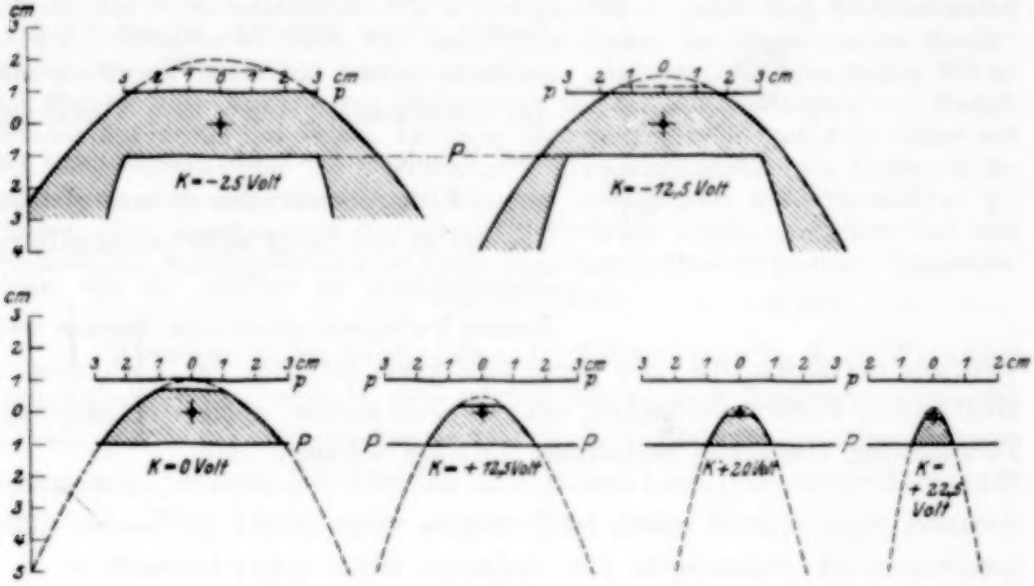


Fig. 3.

Anoden zu zeichnen. Sodann ist zu ermitteln, um welchen Betrag sich das Potential der Kathode von dem durch die Anoden am Ort der Kathode hervorgerufenen Potential unterscheidet. Diese Potentialdifferenz gibt die Ausgangsgeschwindigkeit der Elektronen. Ob sich nun die Elektronenbahnen hinreichend richtig zeichnen lassen, hängt davon ab, wieweit das Feld in der Nähe der Kathode als homogen angesehen werden kann. Das Mißliche ist, daß bei offenen Anodenanordnungen das meist unbekannte Feld der Ladungen der Gefäßwände stark mitwirkt.

Als zweites Beispiel sei die Elektrodenanordnung der Fig. 4, zwei rechtwinklig zueinander angeordnete Anoden, die Kathode in der Symmetrieachse der beiden, kurz behandelt. Die Potentiale der Elektroden seien P und p, das Potential der Gefäßwand $\frac{P+p}{2}$. Dann ist das Potential in der Symmetrieachse gleich $\frac{P+p}{2}$. Hat also die Kathode

das Potential Null, so ist $\frac{P+p}{2}$ das die Elektronen beschleunigende Potential.

Um einen Überblick über den weiteren Verlauf der so beschleunigten Elektronen zu gewinnen, wird das gekrümmte Feld zwischen den Anoden durch ein geradliniges von gleicher Intensität und Richtung wie das wirkliche Feld am Ort der Kathode ersetzt und damit die Elektronenparabel konstruiert. Wird diese endlich der Krümmung des Feldes entsprechend im ganzen etwas gebogen, so ist sie hinreichend genau, um einen Vergleich mit den experimentell nach dem Verfahren von Fräulein Katsch ermittelten genauen Elektronenbahnen zu ermöglichen und die an sich nicht selbstverständliche Entscheidung zu treffen, ob die nach diesem Verfahren erhaltenen Bahnen von Teilchen herrühren, die ihre Geschwindigkeit lediglich den vorhandenen elektrischen Feldern verdanken, oder ob noch andere, durch Verdampfung Zerstäubung, Umladung beeinflußte Teilchen wirksam sind.

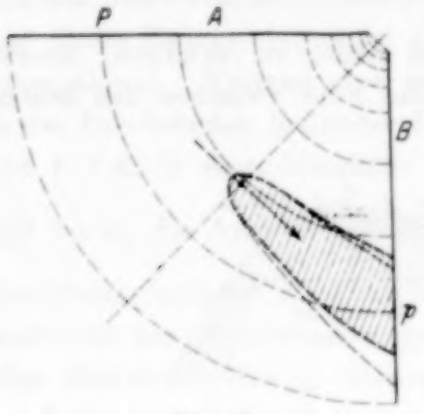


Fig. 4.

Über das Verdampfen von Elektronen.

Von **W. Schottky** in Rostock.

(Eingegangen am 26. September 1925.)

Es wird der Versuch gemacht, zur theoretischen Bestimmung der Elektronendampfdruckformel auf eine allgemeinere Basis zurückzugreifen, als sie größtenteils in den letzten Jahren benutzt wurde. Hierzu wird das Gibbssche thermodynamische Potential μ der Elektronen im Metall herangezogen und durch Verfolgung des Temperaturganges von μ gezeigt, daß — neben dem Potentialsprung in der Oberfläche — nicht die „spezifische Wärme der Elektronen im Metall", sondern die im allgemeinen davon verschiedene „Änderung der spezifischen Wärme des Metalls beim Austritt von Elektronen" für den Temperaturgang des Dampfdruckes maßgebend ist. Diese Änderung der spezifischen Wärme wird ferner mit der Thomsonwärme und der Thermokraft im Temperaturgefälle des Leiters in Beziehung gesetzt und eine (vermutlich) neue Aussage über diese Thermokraft gefunden. Die unabhängigen Variablen des Problems werden diskutiert und eine Statistik der Metallelektronen auf neuer Grundlage in Aussicht gestellt. Zusammenfassung am Schluß.

1. Zwischen O. W. Richardson[1]), S. Dushman[2]), H. A. Wilson[3]) und anderen[4]) hat sich in den letzten Jahren eine Diskussion über die genaue Form des Temperaturgesetzes für den Elektronensättigungsstrom entsponnen. Hierzu hat kürzlich N. v. Raschevsky in dieser Zeitschrift (**32**, 746—754, 1925) unter obigem Titel einige Bemerkungen gemacht.

v. Raschevsky sucht zunächst den allgemeinen Zusammenhang zwischen der Emissionsformel und der spezifischen Wärme der Elektronen im Metall klarzustellen. Diese Fragestellung ist wohl durch die Arbeit von S. Dushman gegeben, der die von ihm als streng gültig angenommene Emissionsformel:

$$i = A T^2 e^{-\frac{B}{T}}, \tag{1}$$

in der A eine universelle, B eine Materialkonstante bedeuten soll, aus der Annahme ableitet, daß die spezifische Wärme der Elektronen im Metall $= 0$ ist. Nimmt man dagegen die spezifische Wärme der Elektronen, wie in der früheren Richardsonschen Theorie, gleich der eines idealen

[1]) Phys. Rev. **23**, 153—155, 1924; vgl. auch Emission of Electricity from hot bodies 2. ed., 31, 1921.

[2]) Phys. Rev. **21**, 623—636, 1923.

[3]) Phys. Rev. **24**, 38—48, 1924.

[4]) Vgl. besonders M. v. Laue, Jahrb. d. Radioakt. **15**, 245, 257, 1918, und R. C. Tolman, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1592, 1921. Ferner verschiedene weiter unten zitierte Arbeiten des Verfassers.

Gases, also $^3/_2 R$ pro Mol Elektronen an, so gelangt man, wie v. Raschevsky bemerkt, zu der früheren Richardsonschen Emissionsformel:

$$i = a T^{1/2} e^{-\frac{b}{T}}, \tag{2}$$

wo a und b zwei andere, nicht universelle Konstanten bedeuten.

Allgemein sucht v. Raschevsky das Problem des Temperaturganges der Elektronen-Dampfdruck- und Emissionsformel auf das Problem der spezifischen Wärme der Elektronen im Metall zurückzuführen. Und in der Tat gelangen die anschließenden statistischen Untersuchungen v. Raschevskys, die sich einer schönen von C. G. Darwin und R. H. Fowler durchgebildeten Methode sehr allgemeinen Charakters[1]) bedienen, in allen betrachteten Spezialfällen (Elektronengas, Elektronengitter mit klassischer Schwingungsenergie, Elektronengitter mit eindeutigen Quantenbahnen) zu Resultaten, die diesen Zusammenhang bestätigen.

2. v. Raschevsky weist indessen schon darauf hin, daß diese Darstellung [die nach gewissen Richtungen in einer zweiten von ihm in Aussicht gestellten Arbeit noch spezialisiert werden soll[2])] nur eine erste Annäherung an die wirklichen Verhältnisse bedeutet, und zwar deshalb, weil „ein Energieaustausch zwischen den inneren Elektronen und den positiven Ionen stets möglich ist". Ich möchte im folgenden versuchen, die Diskussion über diese Fragen etwas weiter zu fördern, indem ich von einer Formulierung der hier zu lösenden Aufgabe ausgehe, die in einer im Juli 1919 im Anschluß an die v. Laueschen Arbeiten von mir aufgestellten Elektronenemissionsformel enthalten ist[3]). Diese Formel lautet:

$$i = \alpha T^2 e^{-\frac{[\mu]}{RT}}. \tag{3}$$

R ist hierbei die Gaskonstante, α eine (in schon damals bekannter Weise) numerisch angebbare universelle Konstante, die mit der Entropiekonstante idealer Gase im Zusammenhang steht; $[\mu]$ bedeutet die Änderung der freien Energie des Metalls, wenn man Elektronen aus einem Stück

[1]) Phil. Mag. **44**, 450 u. 823, 1922; **45**, 1, 1923.

[2]) Statt dieser Untersuchung ist inzwischen in der ZS. f. Phys. **33**, 606—612, 1925, eine andere Thermionenuntersuchung von v. Raschevsky erschienen, die von den gewöhnlichen Gleichgewichtsbedingungen der Thermodynamik (in der Planckschen Fassung) Gebrauch macht und das Elektronenproblem sachgemäß als Zweikomponentenproblem behandelt, jedoch immer noch an der Additivität der Ionen- und Elektronenenergien im Metall festhält. Wir kommen auf diese Arbeit im 17. Abschnitt zurück.

[3]) Ionengleichgewichte und Kontaktpotentiale. Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 529—532, 1919.

seines Innern entfernt und ins Unendliche und in Ruhe bringt. Es ist das durch gewisse Zusatzfestsetzungen normierte und elektrisch auf das elektrostatische Potential des Dampfraumes unmittelbar über dem Metall bezogene thermodynamische Potential der Elektronen im Metall.

Das ganze Problem der theoretischen Bestimmung des Elektronensättigungsstromes, oder genauer des Gleichgewichtsdampfdrucks der Elektronen über dem Metall[1]) reduziert sich also auf die theoretische Bestimmung dieser Größe $[\mu]$; ist $[\mu]$ konstant, so folgt offenbar die Formel (1), ist $[\mu]$ gleich dem thermodynamischen Potential des Richardsonschen Metallelektronengases, so resultiert Formel (2), hat $[\mu]$ weder die eine noch die andere Form, so gibt keine der beiden Formeln den wahren Sachverhalt wieder[2]).

3. Die Richtigkeit dieser Behauptungen und ihr Zusammenhang mit den Feststellungen v. Raschevskys ist auf folgende Weise einzusehen. Unter den von v. Raschevsky eingeführten vereinfachenden Annahmen (kein Energieaustausch der Elektronen mit den positiven Ionen) ist das thermodynamische Potential $[\mu]$ der Elektronen im Metall einfach gleich dem thermodynamischen Potential eines Körpers zu setzen, der sich so benimmt, als ob er nur aus Elektronen bestünde, die durch irgend welche für jedes Elektron gleiche Kräfte in Quanten- oder klassischen Bahnen innerhalb des „Elektronenkörpers" festgehalten werden. Für einen solchen Körper

---

[1]) Besonders von O. W. Richardson ist immer wieder betont worden, daß man vom Gleichgewichtsdampfdruck auf den Sättigungsstrom nur schließen kann, wenn man die Gesetze der Reflexion der Elektronen an der Metalloberfläche für die in Betracht kommenden (kleinen) Geschwindigkeiten kennt. Die hierdurch hereinkommende Unsicherheit scheint sich aber doch nur auf wenige Prozent zu belaufen (vgl. z. B. die Sekundäremissionskurven von H. E. Farnsworth, Phys. Rev. **25**, 56, 1925). Ebenso haben genauere Rechnungen über die thermische Nachwirkung einzelner emittierter Elektronen auf den Zustand der Oberfläche in der Nähe der Austrittsstelle ergeben, daß im Gegensatz zu einer zur Erklärung früherer Schroteffektmessungen herangezogenen Hypothese der Nachwirkungseffekt eines einzelnen aus der Oberfläche austretenden Elektrons längst abgeklungen sein muß, ehe ein neues Elektron an derselben Stelle austritt, so daß auch von dieser Seite kein Einwand gegen die Annahme eines thermischen Gleichgewichts an der Oberfläche eines seinen Sättigungsstrom emittierenden Metalls zu erheben ist. (Vgl. auch die neuen experimentellen Messungen über den Schroteffekt bei tiefen Frequenzen von J. B. Johnson, Phys. Rev. **26**, 71—83, 1925.)

[2]) In dem Vortrage, dessen Referat die erwähnte Veröffentlichung in den Verh. d. D. Phys. Ges. darstellt, habe ich damals die Anwendung der Formel (3) in der Weise vorgeschlagen, daß aus den experimentellen Emissionsdaten unter Benutzung von Formel (3) und des bekannten Wertes von a $[\mu]$ aus der logarithmierten Kurve $RT\{\ln i - 2\ln T - \ln a\}$ gegen T in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden sollte.

läßt sich aber die freie Energie und damit das thermodynamische Potential der Elektronen statistisch vollkommen bestimmen, wenn man, klassisch, die elementare Energiefunktion, oder quantenmäßig die möglichen Energiestufen der Elektronenbahnen und deren statistische Gewichte kennt. Mit diesem Problem beschäftigt sich v. Raschevsky[1]). Die Aussage $[\mu] = \text{const}$, die zu Formel (1) führt, bedeutet dann in der Tat die Temperaturunabhängigkeit der freien Energie dieses Elektronenkörpers, und damit auch die Temperaturunabhängigkeit seiner Entropie, das Verschwinden der spezifischen Wärme. Legt man dagegen die Vorstellung jenes aus der ursprünglichen Richardsonschen Theorie wohlbekannten Elektronenkörpers zugrunde, den man vielleicht als „versenktes Elektronengas von konstanter Dichte" bezeichnen könnte, so erhält man für $[\mu]$ den Ausdruck

$$[\mu] = -bR + \beta RT + {}^3/_2 RT \ln T, \tag{4}$$

wobei b und β zwei zunächst beliebige Konstanten sind. Dieser Ausdruck ist nämlich in seiner Temperaturabhängigkeit gleich dem für das thermodynamische Potential eines idealen Gases, unterscheidet sich davon aber durch das Fehlen eines (veränderlichen) $RT \ln n$-Gliedes (n muß also konstant, auch unabhängig von der Temperatur, angenommen sein) und durch ein konstantes Glied $-bR$, welches eine von der Temperatur unabhängige Arbeitsleistung beim Überführen der Elektronen in den Außenraum (gewissermaßen eine Hebearbeit aus einer Potentialsenke) darstellt, die der Konstanten b proportional ist. Da eine solche Hebearbeit gerade dem Richardsonschen Elektronengas im Metallinnern eigentümlich ist, haben wir in Formel (4) in der Tat das thermodynamische Potential des Richardsonschen Elektronenkörpers unter der Spezialvoraussetzung konstanter Elektronendichte vor uns, also jenes Körpers, der durch die „spezifische Wärme der Elektronen" ${}^3/_2 R$ charakterisiert ist. Daß der Ansatz (4) für $[\mu]$ ohne weiteres zu der früheren Richardsonschen Emissionsgleichung führt, erkennt man durch Einsetzen von (4) in (3), wenn man noch die neue Konstante $\alpha \cdot e^{\beta}$ mit a bezeichnet.

Unter genau den gleichen Annahmen über die Eigenschaften des Richardsonschen Metallelektronengases hat nun auch v. Raschevsky mit Hilfe der Fowlerschen Statistik das Emissionsgesetz (2) abgeleitet. Daß man (einfacher, wenn auch nicht direkter) auf Grund von Formel (3) zu diesem Gesetz gelangt, dessen älteste und direkteste Ableitung aus

[1]) Das Problem wird nicht in dieser Weise formuliert, sondern es wird die Fowlersche Verteilungsfunktion $K(x)$ für die Elektronen des festen Körpers unter den obigen Annahmen gesucht. Sachlich bedeutet das jedoch dasselbe.

den gleichen Annahmen des versenkten Elektronengases übrigens bekanntlich von Richardson selbst stammt, kann als Probe auf die Richtigkeit der Formel (3) angesehen werden.

4. Der Nachweis derartiger formaler Zusammenhänge bietet jedoch, bei dem jetzigen Stand der Erkenntnis, kein sehr erhebliches Interesse mehr. Das Interesse liegt vielmehr auf der Frage: Welches ist die richtige Emissionsformel, oder unter Akzeptierung von Formel (3), welches ist der richtige Wert von $[\mu]$, insbesondere in Abhängigkeit von der Temperatur? Diese Frage, die aus bekannten Gründen durch Messung der Emissionsströme experimentell nicht scharf beantwortet werden kann, ist weniger aus praktischen als aus theoretischen Gründen von hohem Interesse, und zwar gerade wegen des in Formel (3) wohl in allgemeinster Form zum Ausdruck kommenden Zusammenhanges mit der statistischen Theorie der Metallelektronen. Da für diese statistische Theorie die Annahme des besprochenen „Elektronenkörpers" nur ein spezielles und wohl unzulängliches Ersatzschema bedeutet, soll im folgenden der Versuch gemacht werden, wenigstens die allgemeine vorliegende statistische Aufgabe in Strenge zu formulieren.

5. Hierzu müssen wir zunächst kurz daran erinnern, in welcher Weise die Ausgangsformel (3) zustande kommt. Was zunächst bestimmt wird, ist nicht der Sättigungsstrom, sondern die (molare) Gleichgewichtskonzentration c_g der Elektronen in einer Grenzfläche G unmittelbar über dem Metall bei der Glühtemperatur T, mit der der Emissionsstrom pro Oberflächeneinheit bekanntlich durch die Beziehung

$$i = c_g F \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \tag{4a}$$

zusammenhängt, wobei m die Masse eines Elektrons, F die Faradaykonstante bedeutet. Zu einem Konzentrationsgesetz proportional $T^{3/2}$ gehört also ein Emissionsgesetz proportional T^2 usw.

Die Beziehung für die Gleichgewichtskonzentration c_g, allgemeiner die Gleichgewichtskonzentration c an irgend einer Stelle im Elektronendampfraum, wird nach der Methode von Gibbs und Helmholtz aus der Bedingung gewonnen, daß die bei Überführung der betreffenden Teilchen (hier der Elektronen) aus der festen Substanz in den Dampfraum zu leistende Arbeit gleich Null ist. Da für elektrisch geladene Teilchen außer der durch die thermodynamischen Potentiale ausgedrückten chemischen Arbeit noch eine elektrische Arbeit in Frage kommt, die, pro Mol, gleich dem elektrostatischen Potentialunterschied der betreffenden Gebiete,

multipliziert mit der molaren Ladung der betreffenden Teilchen ist, so haben wir für die Elektronen die Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_d - \mu - F(\varphi - \Phi) = 0, \tag{5}$$

wobei μ_d das auf die molare Einheit bezogene (innere) thermodynamische Potential der Elektronen im Dampfraum, μ das im Metallinnern bedeutet. φ ist das elektrostatische Potential an der betreffenden Stelle des Dampfraumes, Φ das (mittlere, vgl. unter 10) elektrostatische Potential im Metallinnern. Für μ_d erhält man, sofern man die Elektronen als ideales Gas behandeln kann, aus der klassischen Statistik, jedoch mit einer an die Quantentheorie angepaßten Normierung des Nullpunktes der Entropie (vgl. S. 656), den Ausdruck:

$$\mu_d = RT(\ln c - {}^3/_2 \ln T - \Gamma). \tag{6}$$

Hierbei ist $\Gamma = {}^3/_2 \ln \frac{2\pi m k}{h^2} - \ln N$, wobei N die Zahl der Moleküle im Mol, m die Masse des Elektrons bedeutet[1]).

Unter Benutzung der Gleichgewichtsbedingung (5) und Auflösen nach c erhält man das Gesetz für die molare Gleichgewichtskonzentration der Elektronen (der Dampfdruck ergibt sich durch Multiplikation mit RT):

$$c = \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{N h^3} T^{3/2} e^{\frac{\mu + F(\varphi - \Phi)}{RT}} \tag{7}[2])$$

und speziell für einen Punkt im Dampfraum unmittelbar über der Metalloberfläche (Konzentration c_g, Potential φ_g):

$$c_g = \frac{(2\pi m k^{3/2})}{N h^3} T^{3/2} e^{\frac{[\mu]}{RT}}, \tag{8}$$

---

[1]) Über einiges Historische zur Aufstellung dieser Gleichung vgl. Ann. d. Phys. **62**, 120, 1920.

[2]) Mit der v. Laueschen Schreibweise (Berl. Ber. 1923, Gl. 11, S. 342) stimmt diese Formel überein, wenn man berücksichtigt, daß bei v. Laue ν die molekulare Elektronenkonzentration bedeutet, μ das molekulare thermodynamische Potential; daß v. Laue ferner μ mit umgekehrtem Vorzeichen rechnet ($-\mu$ ist dort das thermodynamische Potential) und daß schließlich in φ bei Annäherung an die Metallgrenze noch das Bildkraftpotential mit eingesetzt werden muß. Dieser letzte, 1919 bereits von mir berücksichtigte Umstand ist nicht so aufzufassen, daß die Bildkraft etwa dieselbe Rolle wie das elektrostatische Fernkraftpotential φ spielte; vielmehr wird bei großer Annäherung an die Oberfläche gewissermaßen die Größe μ angefressen, sie kommt nur abzüglich eines Gliedes, das sich in gewisser Entfernung noch als Potentialglied darstellen läßt, zur Wirkung. Die genauere (statistische) Betrachtung hat hier natürlich dem Umstand Rechnung zu tragen, daß das betreffende Stück der Dampfphase sich hier bereits unter dem Einfluß der strukturellen Anziehungskräfte des Metalls befindet.

wobei noch $\mu + F(\varphi - \Phi) = [\mu]$ gesetzt ist. Durch Einsetzen von (8) in (4) erhält man die Emissionsformel:

$$i = \alpha T^2 e^{\frac{\mu + F(\varphi_g - \Phi)}{RT}} = \alpha T^2 e^{\frac{[\mu]}{RT}}, \tag{9}$$

also die a. a. O. aufgestellte Emissionsformel, wobei

$$\alpha = \frac{2\pi k^2 m \varepsilon}{h^3} \tag{10}$$

(ε Elementarladung) zu setzen ist.

Wie der Ort des für die Emission maßgebenden Potentials φ_g zu bestimmen ist, wurde ebenfalls schon in der genannten Veröffentlichung gesagt; man hat φ_g am Ort des Potentialminimums, das von den austretenden Elektronen durchlaufen wird, zu bestimmen und hat dabei, von außen nach innen gehend, auch das Bildkraftpotential zu berücksichtigen, falls der Ort des Potentialminimums noch merklich in die Bildkraftsphäre fällt. Beim Auftreten von Raumladungen bestimmen diese selbst den Ort des Potentialminimums und den Wert des Potentials φ_g, so daß Formel (9), bei geeigneter Bestimmung von φ_g, das ganze Gebiet der Emissionscharakteristiken umfaßt.

[6. In den Formeln (5), (7) und (9) ist die Definition von μ eine andere als die Definition von μ^- in den früheren Veröffentlichungen (1919, 1920) des Verfassers (zitiert S. 646 u. 650 dieser Arbeit). Dort wurde μ^- als totales thermodynamisches Potential (ungenauer: freie Energie, genauer: Änderung der freien Energie des Metalles pro Mol zugeführter Elektronen) der Metallelektronen, elektrisch bezogen auf die untersuchte Stelle im Dampfraum, eingeführt, also gleich der Größe gesetzt, wie wir hier, bezogen auf die Grenzfläche G, mit $[\mu]$ bezeichnet haben. Die jetzt mit μ bezeichnete Größe wurde dort als von elektrischen Fernkräften unabhängige, nur durch die Wirkungen der Nachbarteilchen bedingte „natürliche freie Energie“ μ_0^- der Elektronen bezeichnet. Nachdem der Verfasser bemerkt hat, daß die Wahl der Bezeichnungen durch die originale Abhandlung von Gibbs (Trans. Connect. Ac. III, S. 502, 503, 1878) bereits in dem Sinne festgelegt worden ist, daß für elektrisch geladene Teilchen unter μ das nur von den Nahkräften herrührende („natürliche“; Gibbs: „intrinsic“) thermodynamische Potential zu verstehen ist, schließt er sich dieser auch von M. v. Laue (Berl. Ber. 1923, S. 334—348) benutzten Bezeichnungsweise an. Unabhängig von diesen Bezeichnungsfragen bleiben jedoch die Resultate der früheren Arbeiten des Verfassers bestehen; insbesondere erhebt der Verfasser den Anspruch, schon vor M. N. Saha die Beziehungen

hervorgehoben zu haben, durch die im thermischen Gleichgewicht die Dissoziation der neutralen Teilchen im Dampfraum mit der Ionisierungsarbeit durch „numerisch angebbare Konstanten“ (nämlich die Entropiekonstante idealer Gase) in Beziehung gesetzt wird (Verh. d. D. Phys. Ges. 1919, S. 530, Z. 35; S. 531, Z. 17) und ferner die zur Aufstellung dieser Beziehung führenden Formeln mit Einschluß der von Saha noch nicht berücksichtigten statistischen Gewichte und des später von R. H. Fowler betonten Einflusses der inneren freien Energien [1]) so weit angegeben zu haben (Ann. d. Phys. **62**, 1920, insbesondere S. 142—145 und 151—155), daß die vollständige Bestimmung der Dissoziationskonstanten aus atomistischen Daten (sowie der relativen Häufigkeit angeregter Zustände in Abhängigkeit von der Temperatur) unmittelbar daraus abzulesen war. Allerdings bezogen sich der Ableitung des Verfassers nach alle diese Formeln zunächst nur auf das heterogene Gleichgewicht der Dampfteilchen mit einem festen Bodenkörper. Doch war die Unabhängigkeit der auf das homogene Gleichgewicht bezüglichen Formeln von der Anwesenheit eines Bodenkörpers ohne weiteres einzusehen.]

7. Um mit Hilfe der Formeln (7) bis (9) den Elektronendampfdruck und die Emission bestimmen zu können, hat man sowohl die Potentialdifferenz $\varphi - \Phi$ wie das (intrinsic) thermodynamische Potential μ der Elektronen im Metall zu ermitteln. Dies kann, da direkte Messungen dieser Größe nicht möglich sind, nur auf Grund statistischer Berechnungsmethoden geschehen, und es ist deshalb nötig, die statistische Bedeutung besonders der Größe μ klarzulegen. Der Verfasser hat die hierzu notwendigen Überlegungen in verschiedenen früheren Abhandlungen, die jedoch Torsi geblieben sind, zu geben versucht, und möchte hier an dem speziellen Beispiel der Elektronenverdampfung die wichtigsten Momente kurz zusammenstellen, da er der Ansicht ist, daß diese gemischt thermodynamische Statistik, trotz ihrer gedanklichen Schwierigkeiten, die andere Autoren inzwischen zu einer rein statistischen Behandlungsweise aller thermodynamischen Gleichgewichtsprobleme veranlaßt haben (s. w. u.), doch die praktisch einfachste und anpassungsfähigste Methode darstellt.

[1]) Phil. Mag. **45**, 133, 1923. Das von Fowler eingeführte Zusatzglied $B(T)$ hängt unmittelbar mit der inneren freien Energie der Gasmoleküle (Ann. d. Phys. **62**, 151—155, 1920) zusammen. In Formel (15) dieser letzteren Arbeit, sowie ihrer Diskussion ist allerdings ein Fehler unterlaufen, der den numerischen Betrag der in natürlichen Logarithmen gerechneten chemischen Konstante um eins fälscht. Über den wichtigen Beitrag, den Ehrenfest und Trkal durch Einführung der Symmetriezahlen für die statistische Berechnung der inneren freien Energie der Gasmoleküle geliefert haben, vergleiche w. u. unter 8.

Es wird sich dabei die Begründung für den in Gleichung (6) benutzten Ausdruck für μ_d mit ergeben.

Thermodynamisch bedeutet $\mu_d - \mu$ die chemische (innere, von Fernkräften unabhängige) Arbeit, die nötig ist, um bei im übrigen konstanten Arbeitskoordinaten des Gesamtsystems die (molare) Einheit von Elektronen aus dem Innern des Metalls isotherm in die Dampfphase überzuführen.

Daß diese Arbeit überhaupt in Form einer solchen Differenz von zwei Teilen dargestellt werden kann, deren jeder nur von der einen Phase abhängt, wird thermodynamisch am leichtesten verständlich, wenn man sich auf dem Wege vom Metall nach dem Dampf einen Umweg gemacht, einen Zwischenzustand eingeschaltet denkt, der unter rein isothermem Wärmeaustausch plus rein adiabatischer Erwärmung oder Abkühlung erreicht wird und für alle Zustände und Temperaturen des Systems derselbe ist. (Unter diesen Bedingungen ist nämlich die Arbeit auf dem direkten Wege dieselbe wie auf dem Umweg.) μ_d und μ wären dann als die Arbeiten zu deuten, die angewendet werden müssen, um die Elektronen (allgemein: beliebige Teilchen, die bei den zu betrachtenden Prozessen keine inneren Veränderungen mehr erfahren) aus einem solchen Zwischenzustand auf dem geschilderten Wege in die betreffende Phase zu bringen. Man sieht hieraus ohne weiteres, daß der Absolutwert der μ nicht eindeutig bestimmt ist, sondern von der Wahl des Zwischenzustandes abhängt, der unbedingt für beide Phasen derselbe sein muß. Etwas ganz Entsprechendes gilt nun, wenn, wie es hier verlangt wird, die Bestimmung der μ nicht auf thermodynamischem Wege (durch Arbeits- oder Wärmemessungen), sondern auf statistischem Wege erfolgen muß. Man hat davon auszugehen, daß $\mu_d - \mu$ die Änderung der freien Energie des Gesamtsystems beim Übertritt der (molaren) Einheit der Elektronen aus dem Metall in den Dampf zu bedeuten hat. Gelingt es, zu zeigen, daß die Änderung der freien Energie beim Übergang von dn Teilchen aus einer Phase in die andere (die im allgemeinen mit der ersten nicht im Gleichgewicht zu stehen braucht) sich statistisch berechnen läßt aus der Differenz zweier Glieder, deren jedes nur von der einen Phase abhängt, so ist die entsprechende Zerlegung der Gesamtarbeit gewonnen, die wir oben thermodynamisch durch Einführung des Zwischenzustandes erreichten. Eine solche Zerlegung wird dann gegeben sein, wenn es gelingt, die freie Energie F' des Gesamtsystems als Summe von zwei (oder mehreren) Teilen darzustellen, von denen jeder sich nur auf einen Teil (speziell eine Phase) des Gesamtsystems bezieht. Bei unserem Problem wäre zu zeigen, daß

$$F = F + F_d \tag{11}$$

ist, wobei F als freie Energie des Metalles, F_d als freie Energie des Dampfes zu bezeichnen wäre; F würde hierbei nur von derjenigen Zahl n der Elektronen abhängen, die dem Metall angehört, F_d nur von der Zahl n_d, die dem Dampf angehört.

8. Nun, die Zerlegung (11) erweist sich, wenn man von den bekannten statistischen Ansätzen für die freie Energie ausgeht, zunächst überhaupt nicht als möglich; es treten z. B. in F immer Glieder auf, die sich auf die Gesamtzahl der Teilchen in beiden Phasen beziehen. Dieser Umstand hat die Behandlung derartiger Probleme zunächst in andere als die vom thermodynamischen Standpunkte nächstliegenden Bahnen geleitet; man hat[1]) auf die Zerlegung von F und auf die Benutzung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung (12), die das Problem statistisch so schön „separieren" würde, überhaupt verzichtet und mit Vorstellungen und Formeln operiert, die die Gesamtheit der in den kombinierten Systemen möglichen Zustände gleichzeitig ins Auge fassen. In den Endformeln dieser Betrachtungen, soweit sie sich auf die hier verlangten Näherungen (d. h. ohne Berücksichtigung der Schwankungen!) beziehen, treten jedoch stets wieder Terme auf, die sich als nur von einer Phase (oder Gasart usw.) als abhängig erweisen, und in denen man leicht den engen Zusammenhang mit der freien Energie der betreffenden Teilsysteme wiedererkennt.

In der Tat ist nun auch die Schwierigkeit, die einer Zerlegung nach Art von (11) entgegensteht, nur eine scheinbare; das auf mehrere Phasen gleichzeitig bezogene Glied von F erweist sich als physikalisch bedeutungslos[2]), und die weiteren Unterschiede (Schwankungen der Teilchenzahlen usw.), die statistisch zwischen der Summe zweier getrennter Phasen

---

[1]) Vgl. die Arbeit von Ehrenfest und Trkal, Proc. Amst. **23**, 162—183, 1920, und von Fowler, a. a. O. (Anm. S. 646).

[2]) Vgl. die Untersuchungen des Verfassers: „Zur statistischen Fundamentierung der chemischen Thermodynamik", Ann. d. Phys. **68**, 481—544, 1922. Ich habe dort besonders die Frage der Vertauschung gleicher Teilchen behandelt und zu zeigen versucht, daß man, wenn man die Vertauschbarkeit gleicher Teilchen untereinander (die, über die Phasen hinweg, eben jenes kombinatorische Glied ergibt) nicht „unterschlägt", zwar auch eine freie Energie (Entropie) bekommt, aber eine solche, die nur in gewissen Fällen ungehemmter Bewegung volle statistische Realität besitzt und alsdann wegen Konstanz des betreffenden Gliedes zu allen Verteilungsfragen nichts beiträgt; bei teilweise gehemmtem Austausch jedoch entspricht die Berücksichtigung dieser Vertauschungen nicht einmal dem wahren statistischen Bilde, und man erhält eine freie Energie (Entropie), die die Eigenschaften der entsprechenden thermodynamischen Größe besitzt, nur dann, wenn man auf die statistische Bewertung dieser Vertauschungen, die an dem physikalischen Bilde überdies nichts ändern, überhaupt verzichtet. Vgl. auch M. Planck, Ann. d. Phys. **75**, 681, 1924.

und dem kombinierten System der zwei Phasen bestehen, sind für alle Untersuchungen des hier verlangten Genauigkeitsgrades zu vernachlässigen.

Natürlich ergibt sich aber bei den Überlegungen, welche die Zerlegbarkeit der freien Energie F in Teilgrößen betreffen, zunächst ebenso wie in der Thermodynamik eine gewisse Willkür in den additiven Gliedern von F und F_d, und das Problem der „Absolutbestimmung" der freien Energie (Entropie, Energie) besteht darin, daß man diese additiven Glieder willkürlich, aber zweckmäßig festlegt. Offenbar ist hierbei nur eine solche Wahl der Konstanten zweckmäßig, bei der dafür gesorgt ist, daß die für eine Phase aufgestellten Ausdrücke F, F_d usw. den richtigen Wert der gesamten freien Energie für beliebige Kombinationen der verschiedenen Phasen untereinander, auch in Abhängigkeit von der Teilchenzahl, ergeben. Diese Forderung wird erfüllt durch die Wahl eines absoluten Nullpunktes für die Energie, der durch unendliche Entfernung und Ruhe aller überhaupt bei den betrachteten Prozessen gegeneinander verschiebbaren kleinsten Teilchen der Materie charakterisiert ist, und durch eine statistische Normierung der Entropie, derart, daß das Phasenvolumen aller auftretenden Koordinaten und Impulse in Einheiten der Planckschen Elementarzelle h^n (n Zahl der Koordinaten des betreffenden Systems) gemessen wird. Diese Normierung liefert bekanntlich für ideale Gase bei völlig klassisch durchgeführter Rechnung gerade jenen Wert der Entropiekonstante der idealen Gase, der von verschiedenen Autoren als Kennzeichen einer quantenmäßigen Behandlung des idealen Gases angesehen wird[1]). Andererseits erhält man dann für nicht entartete Quantensysteme mit eindeutig bestimmtem Quantenzustand den Wert Null für die Entropie, also die Aussage des Nernstschen Theorems (in der Planckschen Formulierung). [Dieses Theorem läuft also statistisch darauf hinaus, daß beim absoluten Nullpunkt alle Systsme sich in einem eindeutig bestimmten, nicht entarteten Quantenzustand (vom statistischen Gewicht 1) befinden sollen.] Allgemein sind die statistischen

[1]) Z. B. H. A. Wilson, a. a. O. Auch v. Raschevsky spricht bei Anwendung der entsprechenden Formel auf die freien Elektronen innerhalb des Metalles von einer „quantentheoretischen Behandlung" und stellt fest, daß man den Faktor $T^{1}/_{2}$ aus der Annahme freier Elektronen unabhängig von der Anwendung oder Nichtanwendung der „Quantentheorie" erhält. Wir halten diese Ausdrucksweise aus dem oben angegebenen Grunde nicht für zweckmäßig. Wie eine Quantentheorie des idealen Gases aussieht, zu der man nicht auf klassischem Wege gelangen kann, zeigen die kürzlich von A. Einstein veröffentlichten Überlegungen (Berl. Ber. 1924, S. 261—267; 1925, S. 3—14).

Gewichte der in der betrachteten makroskopischen Gesamtheit vorkommenden Quantenzustände („Dynamische Quantengewichte", vgl. Phys. ZS. 1921, S. 1—11; 1922, S. 9—18, 1923, S. 488—455) der festen und gasförmigen Teilchen durch die Anzahl der zu einem bestimmten Mikro-Energiezustand zugehörigen Phasenzellen bestimmt; die Boltzmann-Tetrode-Ehrenfestschen Symmetriezahlen ergeben sich durch Nichtbewertung derjenigen Zustände, die aus anderen, schon statistisch bewerteten, durch Vertauschung gleicher Teilchen hervorgehen.

9. Stillschweigende Voraussetzung bei den vorangehenden Betrachtungen war, daß die Teilgebiete des Systems, für die die Additivität der freien Energien gefolgert werden sollte, keine merklichen Wechselwirkungen untereinander aufweisen. Diese Voraussetzung ist nicht mehr erfüllt, wenn in dem System materielle Teilchen vorhanden sind, die Fernwirkungen (z. B. durch Schwerkraft oder elektrische Kräfte) unterworfen sind. In solchem Falle ist es jedoch, wie W. Gibbs (a. a. O.) gezeigt hat (unter gewissen Bedingungen), möglich, die Arbeit bei der Verschiebung irgendwelcher derartiger materieller Teilchen des Systems aus einem Teilgebiet P' in ein anderes P'' aus zwei Teilen zusammenzusetzen. Der erste Teil ist die eben besprochene Änderung $(\mu'' - \mu')\,dn$ der von den Nahkräften (Strukturkräften, chemischen Kräften) abhängigen inneren (oder „natürlichen") freien Energie des Systems; der andere Teil ist die Arbeit gegen die Fernkräfte, die bei elektrostatischen Kräften (pro Mol) die Form hat: $(\varphi'' - \varphi')\,Ne\,dn$, wenn Ne das Moläquivalent der Ladung der betreffenden Teilchen ist. Das Potential φ ist hierbei an Stellen, wo materielle Teilchen, also atomare elektrische Ladungen vorhanden sind, ausschließlich durch die Ladungen der nicht zu dem betrachteten Systemteil gehörigen materiellen Teilchen bestimmt, und somit, wie sich zeigen läßt, in Gebieten, innerhalb deren der Mittelwert des totalen elektrischen Potentials (einschließlich der Potentiale der inneren Ladungen) als konstant angesehen werden kann, gleich diesem — in der Maxwellschen Theorie ja stets auftretenden — Potentialmittelwert[1]).

Da es keine Schwierigkeiten macht, diesen Potentialmittelwert auf einen von den Eigenschaften des Systems unabhängigen Potentialnullpunkt zu beziehen, zeigt es sich, daß auch bei elektrisch geladenen Teilchen die bei irgend einem Übergang $P' \to P''$ zu leistende Arbeit (pro Mol) als

[1]) Ann. d. Phys. **62**, 113—155, 1920. Die dort betrachtete Einführung einer „totalen freien Energie" des Systems, bestehend aus einem „natürlichen" und einem von den Fernkräften abhängigen Teil, ist nur dann erlaubt, wenn alle Teilchen, die Fernkraftwirkungen ausüben, mit zu dem System gerechnet werden.

Differenz zweier nur auf je eine Teilphase bezüglicher[1]) Ausdrücke darstellbar ist, nämlich der Ausdrücke von der Form

$$\mu + Ne\varphi.$$

Speziell ist die Arbeit bei der Überführung eines Mols Elektronen ($Ne = -F$) aus der festen in die Dampfphase gegeben durch:

$$\mu_d - F\varphi - (\mu - F\Phi). \tag{12}$$

Aus dem Nullsetzen dieses Ausdruckes folgt, wenn μ_d in der unter 8 festgelegten Weise für das Elektronengas bestimmt wird, Gl. (7).

10. Wir sind nunmehr so weit, daß wir die in Gl. (7) auftretenden noch unbekannten Größen μ (und $\varphi - \Phi$) in ihrer statistischen Bedeutung genau umschrieben haben und demnach die zu ihrer Bestimmung zu lösenden Aufgaben vollkommen übersehen können. Man sieht, daß es sich um zwei getrennte Aufgaben handelt; die Bestimmung des Potentialunterschiedes $\varphi - \Phi$ ist offenbar ein Problem der mittleren Ladungsanordnung in der Metalloberfläche und ihrer unmittelbaren Umgebung nach innen und außen, während das Problem der Bestimmung von μ ein statistisches Problem des Metallinnern ist. Das Gebiet des Metallinnern, das man sich hierfür aussucht, ist zunächst willkürlich, da ja $\mu - F\Phi$ im ganzen Innern denselben Wert haben muß. Es wäre sogar zulässig, bis an die Metalloberfläche zu gehen, wo μ und Φ einzeln schon beträchtlich andere Werte haben können und unter anderen Bedingungen zu berechnen sind; doch ist es natürlich, daß man der Berechnung von Φ und μ die relativ noch einfachsten und überall gleichen Verhältnisse zugrunde legt, die man im Metallinnern in genügender Entfernung von der Oberfläche antrifft.

11. Die Bestimmung des Potentialunterschiedes $\Phi - \varphi$, des elektrostatischen Potentialsprunges in der Metalloberfläche, ist ein Kapitel des Elektronendampfdruckproblems, das von Dushman, Roy, v. Raschevsky und anderen, die thermodynamische oder statistische Beiträge zu der Elektronendampfdruckfrage geliefert haben, überhaupt nicht berücksichtigt wird, während O. W. Richardson, der Verfasser, und in etwas anderer Form neuerdings H. A. Wilson (a. a. O.) diesen Beitrag besonders hervorgehoben haben. Es scheint in der Tat der theoretisch unzugänglichste Teil des Problems zu sein; handelt es sich doch darum, die Anordnung der Ladungen auf der Metalloberfläche so weit zu ermitteln,

[1]) Allerdings ist zu bemerken, daß das Potential φ in Wirklichkeit von der Lage sämtlicher zum Gesamtsystem gehöriger und nicht zum Gesamtsystem gehöriger geladener Teilchen abhängig ist.

daß das Moment der sich dort ausbildenden elektrischen Doppelschicht festgestellt werden kann. Daß man diese elektrische Doppelschicht einfach ignoriert oder leugnet, scheint mir keine befriedigende Behandlung dieser Frage zu sein. Wir wissen, daß die Oberflächenatome stark unsymmetrischen Bedingungen unterworfen sind; nach dem Metall zu sind die Bedingungen schon nahezu die des Metallinnern, nach der Außenseite findet eine gewisse Annäherung an den Zustand eines Gasatoms statt. Man wird also mit nicht unbedeutenden Asymmetrien in der Verteilung nicht nur der Valenzelektronen, sondern auch der angrenzenden Elektronenschalen zu rechnen haben, die durchaus zu einer Doppelschicht (negative Seite nach außen) von der Größenordnung 1 Volt für den resultierenden Potentialsprung führen könnte. Diese Betrachtung wird unterstützt[1]) durch die Aufstellung einer Bilanz für die kinetische Energie der Metallelektronen in der Oberfläche gegenüber den Elektronen im Metallinnern, die wieder nur unter der Annahme einer Deformation der Elektronenhülle verständlich wird, und zwar einer Deformation, die etwa dem Unterschied der Bahnradien des freien Atoms und des im Metallgefüge eingeschlossenen entspricht[2]).

Gegen die Vermutung, daß eine elektrische Doppelschicht in der Metalloberfläche einen merklichen Bruchteil der „Austrittsarbeit“ (thermodynamisch: von $[\mu]$) ausmachen könne, spricht eigentlich hauptsächlich der enge Zusammenhang, der zwischen der gesamten Austrittsarbeit und den strukturellen Eigenschaften des Metallinnern festgestellt wurde, und der so weit geht, daß aus der Annahme eines statischen Elektronengitters die Austrittsarbeiten für eine große Reihe von Metallen bis auf wenige Prozent genau berechnet werden können. Auch derartige Ergebnisse, deren Voraussetzungen übrigens starken Bedenken unterliegen, scheinen mir aber nicht gegen die Annahme merklicher Doppelschichten zu sprechen; es ist durchaus anzunehmen, daß die Erhöhung der Austrittsarbeit, die durch die Elektronenverlagerung in der Oberfläche hervorgerufen wird, ihrerseits in einer engen Beziehung zu den für den inneren Aufbau des Metalles maßgebenden Atomeigenschaften steht und somit

---

[1]) Phys. ZS. **21**, 232—241, 1920.

[2]) Ein Auftreten von Doppelschichten an Kristallen polarer Ionen, die sich aus rein elektrostatischen Gründen in der Oberfläche asymmetrisch anordnen, hat E. Madelung, Phys. ZS. **21**, 494—496, 1920, diskutiert. Hier wäre, ebenso wie in den Betrachtungen von M. Born und O. Stern (Berl. Ber. 1915, S. 901—913) allerdings noch zu berücksichtigen, daß man wegen der Deformation der Elektronenhülle die für das Innere empirisch gefundenen Kraftgesetze nicht ohne weiteres auf Oberflächenatome anwenden kann.

in einer ungenauen Theorie des Metallinnern versteckt mit unterlaufen kann. Auch daß die Ablösearbeit der positiven Ionen durchweg[1]) um 2,5 bis 4,5 Volt größer ist als die der Elektronen, spricht nicht gegen eine den Elektronenaustritt hemmende, den Ionenaustritt erleichternde Doppelschicht; haben wir doch in der (quantenhaften) kinetischen Energie der Elektronen des Metallinnern auch bei symmetrischen elektrostatischen Bedingungen wahrscheinlich solche Energieüberschüsse über die Energie der positiven Ionen zu vermuten, daß noch größere als die genannten Voltbeträge (also auch zusätzliche elektrostatische Differenzen) durch diese Überschüsse ausgeglichen werden könnten.

Endlich muß in diesem Zusammenhange noch darauf hingewiesen werden, daß in Fällen, wo es sich nicht um reine Stoffe, sondern um solche mit adsorbierten Oberflächenatomen handelt, das Auftreten einer Oberflächendoppeltschicht durch die verschiedensten Tatsachen (Ermüdungs- und Vergiftungserscheinungen) sicher gestellt ist. I. Langmuir hat sogar in speziellen Fällen (thoriertes Wolfram) den Mechanismus eines solchen Vorganges als Summationswirkung der von den adsorbierten Atomen in der Oberfläche gebildeten Dipole in überzeugender Weise sicher gestellt[2]).

Kehren wir nunmehr zu den reinen Stoffen zurück, so wird noch schwieriger als eine Aussage über den Absolutbetrag der Potentialsprünge $\Phi - \varphi$ natürlich der Versuch einer Voraussage ihrer Temperaturabhängigkeit sein. Sicher wird bei sehr hohen Temperaturen die Elektronendichte in dem Gebiet zwischen der Metalloberfläche und der für die Emission in Betracht kommenden Grenzfläche G bereits so groß, daß hierdurch eine Beeinflussung der genannten Potentialdifferenz eintritt. Aber auch bei tieferen Temperaturen wird auf dem Wege über die thermische Bewegung und mittlere Entfernung der Metallatome ein thermischer Einfluß auf die Doppelschicht vorhanden sein. Ohne weitere Fortschritte unserer Kenntnisse der Wechselwirkungen der Atome in den Oberflächen von Metallen oder anderen Elektronenleitern scheint es mir unmöglich, mit gutem Gewissen zu behaupten, daß ein von der Veränderung von $\varphi - \Phi$ in Formel (14) herrührendes Temperaturglied in der Elektronendampfdruck- und Emissionsformel nicht einen Betrag

---

[1]) Vergleiche die Zusammenstellung von Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **31**, 507, 1925.

[2]) Phys. Rev. **22**, 364, 1923.

soll ausmachen können, der der Differenz zwischen den Formeln (1) und (2) gleichwertig ist[1]).

12. Unser größeres Interesse wendet sich jedoch der Bestimmung von μ zu, da dies die Größe ist, um deren theoretische Ermittlung es sich bei den meisten Arbeiten der letzten Jahre handelt. μ ist nach dem Bisherigen in der Weise zu bestimmen, daß man die innere (natürliche) freie Energie F_0 eines im Metallinnern abgegrenzt zu denkenden nicht unendlich kleinen, aber im übrigen beliebigen Metallstückes bestimmt, einmal mit der dort gerade vorhandenen Zahl von Elektronen, dann, nachdem bei konstantem Volumen diesem Metallstück dn Mol Elektronen zugefügt sind. Schließlich hat man den Unterschied der zweiten und ersten freien Energie durch dn zu dividieren:

$$\mu = \frac{\partial F_0}{\partial n}. \tag{15}$$

dn kann hierbei sowohl positiv wie negativ sein, sofern F_0 und $\frac{\partial F_0}{\partial n}$ eine stetige Funktion der n ist.

Es scheint mir, daß man sich den Zusammenhang des Elektronen-Emissions- und Raumladungsproblems mit der in (15) auftretenden Größe $\frac{\partial F_0}{\partial n}$ nur einmal klar gemacht haben muß, um, ganz abgesehen von dem besprochenen $\varphi - \Phi$-Glied, die bisherigen Versuche, eine strenge Emissionsformel aufzustellen, noch für stark verfrüht zu halten. Wir wollen zunächst die thermodynamischen Möglichkeiten, sowie die bisherigen statistischen Ansätze kurz diskutieren, um zuletzt auf einen neuen Weg hinzuweisen, der vielleicht wenigstens die Art der auftauchenden Probleme etwas deutlicher erkennen lassen wird.

Zur thermodynamischen Bestimmung von μ hätte man sich der Beziehung zu bedienen:

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_{T=0} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T=0} + \int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial n} dT - T\int_0^T \frac{\frac{\partial C_p}{\partial n}}{T} dT, \tag{16}$$

[1]) Eine merkwürdige gegenseitige Bedingtheit von zwei verschiedenen [μ]-Größen, eine Bedingtheit, die auch an dem oben behaupteten Spielraum in der gewissermaßen autonomen Bestimmung des Potentialsprunges an der Grenzfläche Zweifel entstehen lassen könnte, ist neuerdings von M. v. Laue (Berl. Ber., a. a. O.) behauptet und durch Betrachtung eines thermodynamischen Kreisprozesses erhärtet worden. Der Verfasser hofft, daß diese Frage in einer gemeinsamen Veröffentlichung geklärt werden kann.

wobei W die („natürliche") Wärmefunktion $U + pV$, S die Entropie, C_p die Wärmekapazität bei konstantem Druck des hervorgehobenen Metallstückes bedeutet, alles auf den gleichen Druck bezogen[1]). Nach dem Nernstschen Theorem oder, statistisch, unter der Annahme eines eindeutig bestimmten Quantenzustandes beim absoluten Nullpunkt für alle Werte von n wäre das Glied $\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T=0} = 0$ zu setzen.

$\left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_{T=0}$ ist nicht experimentell bestimmbar, also unbekannt; immerhin ist es eine Konstante. Über den Wert der Glieder mit $\frac{\partial C_p}{\partial n}$, die die Temperaturabhängigkeit von μ bestimmen, fehlen jedoch zunächst ebenfalls alle experimentellen Angaben. Man müßte die spezifische Wärme eines Leiters im Normalzustand und bei möglichst starker Anreicherung oder Verarmung an Elektronen bestimmen, um dieses Glied zu messen. Durch Anwendung sehr dünner Metallfolien in sehr starken symmetrischen Feldern kann es vielleicht bei sehr geschicktem Experimentieren gelingen, einen Einfluß der positiven oder negativen Überschußladung auf die spezifische Wärme des Metallblättchens festzustellen; man wird aber hierbei im wesentlichen nur Oberflächenverhältnisse erfassen und es wird wohl nie gelingen, das Innere eines Metalles nennenswert an Elektronen anreichern oder verarmen zu lassen.

13. Obgleich Formel (16) die statistische Bestimmung der Größe μ für die Metallelektronen in keiner Weise erleichtert, finden wir von hier aus doch am besten den Weg zur Beurteilung gewisser moderner Überlegungen, die die theoretische Bestimmung der Elektronendampfdruckformel bezwecken. Beschäftigen wir uns hier zunächst mit den Dushman-Raschevskyschen Überlegungen, die aus der spezifischen Wärme des Metalls Aussagen über $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ zu gewinnen suchen. Man sieht, daß es ungenau ist, bei diesem Problem von einer „spezifischen Wärme der Metallelektronen" zu sprechen; das, worauf es ankommt, und was, soweit μ in Frage kommt, die Temperaturabhängigkeit der Emission bestimmt,

[1]) Genau genommen müßte dies der bei der untersuchten Temperatur über dem Metall herrschende (totale) Dampfdruck sein. Insofern $\left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_{T=0}$ vom Druck abhängt und dieser Druck wieder von der Temperatur, wäre auch das Glied $\left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_{T=0}$ nicht temperaturunabhängig. Doch kann man diese Druckeffekte, wie bei jedem festen Körper, in der Dampfdruckformel vernachlässigen.

ist die Änderung der spezifischen Wärme des Metalles beim Eintritt oder Austritt von Elektronen. Diese Änderung würde nur dann als spezifische Wärme der Elektronen selbst zu deuten sein, wenn die Fiktion jenes besprochenen „Elektronenkörpers" zuträfe, d. h. wenn die Elektronen, abgesehen etwa von einem konstanten Potentialgliede, in ihrer kinetischen und potentiellen Energie (klassisch) oder in der Energie und dem Gewicht ihrer Quantenbahnen (quantenstatistisch) ohne Berücksichtigung einer Wechselwirkung mit den übrigen Bestandteilen der Materie zu bestimmen wären, insbesondere durch ihre Anwesenheit oder Abwesenheit weder die Energie noch die spezifische Wärme der Metallionen beeinflußten. Diese Voraussetzungen liegen, klassisch, der alten Theorie von Richardson und, quantentheoretisch, den Untersuchungen von v. Raschevsky zugrunde. Sind sie berechtigt? Wenn man, speziell für die spezifische Wärme, die Erfahrungen auf anderen Gebieten heranzieht, wo es experimentell möglich ist, geladene Teilchen in größerer Menge dem betreffenden Körper zuzuführen oder zu entziehen, so wird man geneigt sein, diese Frage zu verneinen. Es ist bekannt, daß die spezifische Wärme des Wassers beim Einbringen von starken Elektrolyten beträchtlich sinkt; die Freiheitsgrade der unmittelbar an das betreffende Ion angelagerten Wassermoleküle gehen für die thermische Bewegung verloren. Etwas Ähnliches wird man, scheint mir, auch in der Umgebung einer Stelle im Metallinnern zu erwarten haben, wo ein Elektron entfernt oder ein überschüssiges Elektron hingebracht worden ist; auch hier werden die auf die Metallionen wirkenden Kräfte erhebliche Änderungen erfahren, die Eigenschwingung der Ionen wird geändert und damit die Einstein-Debyesche Kurve der spezifischen Wärme verlagert, „thermisch freie" Ionen können durch die stärkeren Kräfte, die bei Überschußladungen oder Ladungsdefekten in ihrer Nähe auftreten, in das Gebiet des quantenhaften Anstieges der Atomwärme zurückgeworfen werden usw.

Nur wenn man bei den Elektronen an die Existenz derartiger Effekte nicht glaubt oder sie für belanglos hält, wird man den Ausdruck $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ mit der spezifischen Wärme identifizieren können, die die Elektronen selbst im Metall haben, und die durch die Temperaturänderung ihrer mittleren kinetischen Energie plus ihrer mittleren potentiellen Wechselenergie (mit sämtlichen Ladungen ihrer Umgebung) zu definieren wäre. In diesem Falle würde allerdings die Tatsache, daß die Elektronen des Metalles bei gewöhnlichen Temperaturen nichts zu seiner spezifischen

Wärme beitragen, darauf schließen lassen, daß auch die für den Temperaturgang von μ maßgebende Größe $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ verschwindet; denn der wirklich beobachtete Betrag der spezifischen Wärme des Metalles wäre durch die Atom- (oder Ionen-) Schwingungen gedeckt, für die daneben bestehende Energieaufnahme der Elektronen bliebe nichts mehr übrig, und wenn beide Anteile sich gegenseitig nicht beeinflußten, so müßte nach Entfernung der Elektronen die spezifische Wärme nach wie vor die der Atomschwingungen sein. Unter diesen Voraussetzungen wird $\frac{\partial C_p}{\partial n} = 0$, aus (16) folgt $\mu =$ Const [falls nach dem Nernstschen Theorem $\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T=0} = 0$ gesetzt wird], und somit nach (4) und (14), unter der weiteren Annahme, daß $\varphi - \Phi$ temperaturabhängig ist, Formel (1). Dieser in etwas weniger eingeschränkter Form von S. Dushman hervorgehobene Zusammenhang, auf dem v. Raschevsky seine Betrachtungen aufbaut, bedeutet ohne Zweifel eine physikalische Erkenntnis, die unsere Beurteilung der für das Elektronendampfproblem maßgebenden Faktoren gefördert hat. Es war jedoch nötig, auf die Begrenzung der Tragweite dieser Aussage hinzuweisen.

14. Zu, wie es scheint, noch wesentlich interessanteren Problemen kommt man jedoch, wenn man den Zusammenhang von $\frac{\partial C_p}{\partial n}$ mit der Thomsonwärme untersucht und dabei auf Überlegungen zurückgreift, die zuerst von O. W. Richardson angestellt[1]), vom Verfasser in gewisser Richtung angefochten nnd ergänzt[2]) und neuerdings von H. A. Wilson in ähnlicher Weise, jedoch noch etwas weitergehend, berichtigt worden sind[3]).

Bei diesem Verfahren werden Aussagen über den Temperaturgang des Elektronendampfdruckes (also in unserem Sinne: über den Temperaturgang von μ) dadurch gewonnen, daß der Energie- und Entropiesatz auf Kreisprozesse angewendet wird, bei denen die Elektronen außen reversibel von der Temperatur T_1, dem Dampfdruck p_1 und dem Potential V_1 in den Zustand T_2, p_2, V_2 gebracht werden. Im Metall wird aber nicht, wie es dem Inhalt von Formel (16) entspricht, das Metall mit den

[1]) Phil. Mag. (6) **23**, 594, 1912; **24**, 737, 1912.

[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 109—121, 1915; Jahrb. d. Radioakt. **12**, 176—180, 1915.

[3]) Phys. Rev. **24**, 38—48, 1924.

dn Elektronen erwärmt und ohne die dn Elektronen abgekühlt, sondern die Elektronen sollen, ohne äußere Arbeitsleistung, ein langes dünnes Metallstück durchwandern, das zugleich die thermische und elektrische Verbindung zwischen den Metallstücken bei den Temperaturen T_1 und T_2 darstellt. Die hierbei aufzuwendende Wärme besteht allein in der Thomsonwärme. Die Potentiale V_1 und V_2 haben offenbar die spezielle Bedeutung, daß ihre Differenz gleich der Potentialdifferenz zwischen dem heißen und dem kalten Metallstück bedeutet, falls diese beiden Metallstücke durch ein langes dünnes Stück aus gleichem Metall verbunden sind.

Die Dampfdruckformel, zu der H. A. Wilson[1]) auf diesem Wege gelangt, lautet, auf molare Konzentration umgerechnet,

$$c = \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{Nh^3} T^{3/2} e^{-\frac{L_0}{RT}} e^{-\frac{1}{RT}\int_0^T \sigma dT + \int_0^T \frac{\sigma}{RT} dT} e^{\frac{F(V-V_0)}{RT}}, \qquad (17)$$

wobei der konstante Faktor wieder die Dampfdruckkonstante des idealen Gases bedeutet[2]); L_0 ist die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt. Diese Formel unterscheidet sich sachlich von der vom Verfasser 1915 (a. a. O., S. 114) aufgestellten nur dadurch, daß dort die unbekannte Konstante C statt der nunmehr bekannten idealen Gaskonstanten $\frac{(2\pi m k)^{3/2}}{Nh^3}$ auftrat und daß dort noch ein Arbeitsglied berücksichtigt wurde, das eventuell beim Verschieben der Elektronen durch das Temperaturgefälle des Metalls auftreten könnte[3]). Bei Richardson fehlt das Glied mit

---

[1]) Wilson hat in der Konstanten noch einen Faktor e im Nenner, der den natürlichen Logarithmus der Konstante, also die Gaskonstante (S. 9) um Eins verkleinern würde. Diese Abweichung von der gewöhnlichen Rechnung scheint kaum genügend begründet.

[2]) Wilson hat in der Konstanten noch einen Faktor e im Nenner. Diese Abweichung von der gewöhnlichen Rechnung scheint mir kaum genügend begründet.

[3]) Die weiteren Überlegungen der zitierten Arbeit, sowie die entsprechenden Bemerkungen im Jahrbuch d. Radioakt. 1915, die sich gegen in Wirklichkeit unzulässige Schlüsse Richardsons richteten, die auf der Nichtberücksichtigung der Voltadifferenz beruhen, haben insofern nicht den Kern der Sache getroffen, als die Clausius-Clapeyronsche Gleichung dort noch in der alten Form als richtig angenommen wurde, während H. A. Wilson (a. a. O.) gezeigt hat, daß sie gerade durch ein Glied, das die Temperaturänderung des Potentialsprunges in der Metalloberfläche berücksichtigt, zu ergänzen ist. Es braucht also nicht der dort hervorgehobene Unterschied zwischen „statischer" und „stationärer" Austrittsarbeit herangezogen zu werden. Daß Phys. ZS. **20**, 49—51, 1919 die Verträglichkeit der v. Laueschen Dampfdruckformel (7) mit der Clausius-Clapeyronschen Formel ohne dieses Zusatzglied nachgewiesen werden konnte, beruht auf der dort eingeführten Annahme, daß die wirkliche Änderung von μ mit T

$V - V_0$, das von der Voltadifferenz des heißen gegen das damit kommunizierende kalte Metall abhängt; im übrigen weist Richardson mit Recht darauf hin, daß er der erste gewesen ist, der aus dieser Formel wegen der effektiven Kleinheit der Thomsonwärme, allerdings unter Nichtberücksichtigung des Voltagliedes, auf ein Dampfdruckgesetz geschlossen hat, das zu der Emissionsformel (1) führt[1]).

Durch Vergleich der Formel (17) und (7) erkennt man, daß, wenn beide Formeln richtig sind, die Beziehung bestehen muß:

$$\mu + F(\varphi - \Phi) = -L_0 - \int_0^T \sigma dT + T\int_0^T \frac{\sigma}{T} dT + F(V - V_0), \quad (18)$$

wobei noch, falls der Elektronendampfdruck durch die Verbindung des warmen Metallstückes mit den kalten beeinflußt wird, μ und $\varphi - \Phi$ für den in dieser Kombination vorhandenen Zustand des warmen Metalls zu berechnen ist. (Wir setzen für diesen speziellen Fall $\mu = \mu_i$, „μ leitend".) φ ist dann gleich V zu setzen; dagegen ist Φ, das mittlere Potential im Metallinnern bei der Temperatur T, keineswegs mit V_0, dem Außenpotential über dem kalten Metall bei $T = 0$, identisch. Überhaupt erfolgt die Bestimmung der rechten Seite von (18) und damit des Dampfdruckes nach (17) auf ganz anderer Basis als nach der für die statistische Berechnung bequemsten Formel (7); in (17) sind zwar die prinzipiell meßbaren Thomsonwärmen des Metalles eingeführt, jedoch wird zugleich die Messung der Voltadifferenz zwischen heißem und kaltem Metall verlangt, eine in praxi wohl kaum mit genügender Genauigkeit zu lösende Aufgabe.

Sehen wir jedoch weiter, zu welchen einfacheren Beziehungen Gl. (18) führt. L_0 ist nach der Definition Wilsons die Verdampfungswärme der Elektronen beim absoluten Nullpunkt, die sich (nach Wilson) zusammensetzt aus einem nichtelektrischen („natürlichen") Anteil

---

identisch ist mit der Änderung von μ mit T bei konstant gehaltenen Arbeitskoordinaten des ganzen Systems. Unter dieser Voraussetzung ist jedoch der erwähnte Potentialsprung temperaturabhängig und die Clausius-Clapeyronsche Gleichung bleibt in der Tat in der alten Form bestehen.

[1]) Phil. Mag. **23**, 604, Formel (23a), 1912. Vgl. auch meinen Bericht über thermische Elektronenemission, Jahrb. d. Radioakt. **12**, 177, 1925. Über den weiteren historischen Gang, der O. W. Richardson auch das Verdienst zuweist, auf Grund quantenstatistischer Überlegungen, die freilich nicht ganz in der damaligen Form aufrechtzuerhalten sind, zuerst (1914) den Zusammenhang der Konstanten A mit dem Ausdruck $\frac{(2\pi m k)^{3/2}}{h^3}$ (bis auf einen Zahlenfaktor) festgestellt zu haben, vgl. die historische Notiz von Richardson, Phys. Rev. **23**, 156, 1924.

w_0 und einem elektrischen Anteil, der in unserer Bezeichnungsweise durch $-F\,(V_0 - \Phi_0)$ wiederzugeben wäre, wobei Φ_0 den Potentialmittelwert im Innern des Metalles beim absoluten Nullpunkt bedeutet. Die Größe w_0 ist, da das Elektronengas beim absoluten Nullpunkt keine Eigenenergie (in dem unter 8 definierten Sinne) besitzt, zugleich gleich der negativen Änderung der Wärmefunktion W des Metalls mit der Elektronenzahl n beim absoluten Nullpunkt: $w_0 = -\left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_{T=0}$. Durch sukzessives Einsetzen der genannten Beziehungen und Benutzung von Gl. (16) gelangen wir zu folgenden Aussagen:

$$\left.\begin{aligned} \mu_l + F(V-\Phi) &= \left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_{T=0} + F(V_0-\Phi_0) - \int_0^T \sigma\, dT \\ &\quad + T\int_0^T \frac{\sigma}{T}\, dT + F(V-V_0), \\ \mu_l &= \left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_{T=0} - \int_0^T \sigma\, dT + T\int_0^T \frac{\sigma}{T}\, dT + F(\Phi-\Phi_0). \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Andererseits ist nach (16) (hier ist μ immer auf die Normalkonzentration der Elektronen bezogen; wir setzen $\mu = \mu_i$, „μ isoliert“)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial W}{\partial n}\right)_{T=0} + \int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial n}\, dT - T\int_0^T \frac{\frac{\partial C_p}{\partial n}}{T}\, dT,$$

also:

$$\left.\begin{aligned} \int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial n}\, dT - \int_0^T \frac{\frac{\partial C_p}{\partial n}}{T}\, dT &= \int_0^T (-\sigma)\, dT - T\int_0^T \frac{(-\sigma)}{T}\, dT \\ &\quad + F(\Phi-\Phi_0) + \mu_i - \mu_l. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Diese Gleichung scheint nun, wenn sie noch nicht bekannt ist, größeres Interesse zu beanspruchen. $\Phi - \Phi_0$ ist die Potentialdifferenz zwischen heißem und kaltem Metall im Metallinnern, also die durch das Temperaturgefälle bedingte innere Thermokraft des Metalles. Ist diese Potentialdifferenz und der Unterschied $\mu_i - \mu_l$ gleich Null oder beide Terme entgegengesetzt gleich, so fällt offenbar die negative Thomsonwärme (das Vorzeichen ist hier durch die übliche Festsetzung der positiven

Stromrichtung bedingt) mit der Größe $\frac{\partial C_p}{\partial n}$, der Änderung der spezifischen Wärme des Metalles bei Hinzufügung von Elektronen, zusammen:

$$\frac{\partial C_p}{\partial n} = -\sigma. \tag{21}$$

Ist dies dagegen nicht der Fall, so hat σ nicht eine solche einfache thermodynamische Bedeutung; es ist nicht nur nicht gleich der „spezifischen Wärme der Elektronen im Metall“ [1]), sondern auch nicht gleich der „Änderung der spezifischen Wärme des Metalles bei Änderung des Elektronengehaltes“.

15. Damit sind wir aber bei einer reinen innerthermodynamischen Frage der Metalle (und sonstigen Elektronenleiter) angelangt, und man sieht in der Tat leicht ein, daß Gleichung (20) sich ohne die Umwege über den Elektronendampfdruck durch die Betrachtung eines neuen Kreisprozesses gewinnen läßt. Bei diesem Kreisprozeß führt man dn Mol Elektronen einmal von dem Metall mit der Temperatur $T = 0$ ohne Arbeitsleistung durch die leitende metallische Verbindung reversibel zum Metallstück der Temperatur T unter Aufwendung der Thomsonwärme $\left(\int_0^T -\sigma\, dT\right)$; dann isoliert man das (um dn Mol Elektronen verarmte) Metallstück der Temperatur 0 von seiner Umgebung und bringt es bei konstantem Potential Φ_0 (und konstantem Druck) auf die Temperatur T. Hierauf überträgt man die dn Mol Elektronen aus dem Metallstück, in das sie durch die leitende Verbindung gelangt waren (Potential Φ), in dies isolierte Metallstück, unter Aufwendung der elektrischen Arbeit $F(\Phi - \Phi_0)dn$. Der Allgemeinheit halber müssen wir jedoch hierbei auch annehmen, daß die Gleichgewichtskonzentration der Elektronen in den beiden Metallstücken um gewisse (wenn auch noch so kleine) Beträge unterschieden ist, so daß die (inneren) thermodynamischen Potentiale μ_i des isolierten und μ_l des leitend verbundenen Metallstückes etwas ver-

[1]) W. M. Latimer hat in einer interessanten Arbeit (Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2136—2148, 1922) den Versuch gemacht, σ aus der Abweichung der spezifischen Wärme der Metalle vom Gleichverteilungswert $3R$ zu bestimmen, und daraus mittels der bekannten Zusammenhänge den Temperaturgang thermoelektrischer Kräfte vorauszusagen. Obgleich die so berechneten thermoelektrischen Kräfte mit einer Fehlergrenze von 10 bis 80 Proz. mit den direkt beobachteten übereinstimmen, scheinen uns diese Ergebnisse doch von der theoretischen und experimentellen Seite zu viel Ungenauigkeiten enthalten zu können, als daß man daraus auf die Additivität der spezifischen Wärme von Elektronen und Metallatomen schließen dürfte.

schieden sind. Die innere Arbeit hat dann den Wert $(\mu_i - \mu_l)\,dn$, und ferner wird im allgemeinen für den reversiblen isothermen Übergang eine kleine Wärmezufuhr vom Betrage $q_{il}\,dn$ nötig sein. Nach der Übertragung der Elektronen wird dann das isolierte Metallstück wieder abgekühlt, der Kontakt mit dem Verbindungsstück bei $T = 0$ wieder hergestellt und so der Kreisprozeß geschlossen.

Nach dem ersten Hauptsatz ist hierbei für 1 Mol Elektron:

$$\int_0^T (-\sigma)\,dT + T(\Phi - \Phi_0) + \mu_i - \mu_l + q_{il} = \int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial n}\,dT; \qquad (22)$$

nach dem zweiten Hauptsatz:

$$\int_0^T \frac{(-\sigma)}{T}\,dT + \frac{q_{il}}{T} = \int_0^T \frac{\partial C_p}{\partial n}\,dT. \qquad (23)$$

Durch Elimination von q_{il} aus diesen beiden Gleichungen folgt ohne weiteres Gleichung (20).

Durch Gleichung (23) und (22) werden wir aber noch um eine neue Erkenntnis bereichert: Wenn der innere Zustand des isoliert erwärmten und des leitend verbundenen Metallstückes nicht verschieden sind, so daß $q_{il} = 0$ wird, so folgt nach (23) schon aus dieser Tatsache allein, daß $\frac{\partial C_p}{\partial n} = -\sigma$ sein muß. Dann folgt jedoch aus Gleichung (20) (da dann auch $\mu_i - \mu_l$ verschwindet), daß $\Phi - \Phi_0 = 0$ wird. Wir gewinnen also den Satz:

„Die (reversible) Thermokraft im Temperaturgefälle eines Leiters kann nur dann einen von Null verschiedenen Wert haben, wenn sich innerhalb des elektrisch und wärmeleitend verbundenen Metalles von selbst Zustände des Metalles einstellen, die merkliche Abweichungen des inneren Verhaltens gegenüber dem Normalzustand ergeben."

Die Frage nach der reversiblen Thermokraft im Temperaturgefälle eines Leiters läßt sich bekanntlich ebensowenig experimentell entscheiden wie die nach Einzelpotentialsprüngen an der Berührungsstelle zweier Metalle. Um über diese für die Theorie der Thermoelektrizität fundamentalen Fragen Klarheit zu gewinnen, ist es also notwendig, auf irgend einem anderen Wege darüber Aufschluß zu suchen, ob derartig kleine Konzentrationsänderungen der Elektronen, wie sie aus Raumladungsgründen nur zulässig sind, schon Veränderungen in den thermodynamischen Potentialen μ und in der spezifischen Entropie $\partial S/dn$ der

Elektronen herbeiführen können. Wir werden damit von neuem auf das Problem der theoretisch-statistischen Bestimmung von μ verwiesen[1]).

16. Im Hinblick auf die Schwierigkeit der Bestimmung von σ und die nicht leicht zu beurteilende Frage der strengen Reversibilität der hier betrachteten Prozesse wird es vielleicht zweckmäßig sein, wenn die reversibel-thermodynamische Bedeutung der in derartigen Kreisprozessen eingeführten Größe σ noch kurz erörtert wird. Das Kennzeichen dieser Prozesse ist die Annahme, daß die Elektronen im Temperaturgefälle des Leiters reversibel ohne Arbeitsleistung verschoben werden können. Wenn wir also von der kontinuierlichen Verbindung der Metallstücke verschiedener Temperatur absehen, so handelt es sich bei jedem Schritt um den Übergang von Elektronen aus einem Metallstück in ein anderes von benachbarter Temperatur, das in seinen Eigenschaften (Elektronenkonzentration, elektrisches Potential) so gegen das erste abgeändert ist, daß der Übergang sich ohne Arbeitsleistung vollziehen kann.

Würde es sich nur um den Transport einer unelektrischen Komponente in einem Zweikomponentensystem handeln, so wäre, bei konstantem Druck, durch diese Bedingung der Zustand der aufeinanderfolgenden Systeme verschiedener Temperatur eindeutig bestimmt, und zwar dadurch, daß bei jeder Temperatur $\frac{\partial \mu}{\partial n} \partial n = 0$ sein müßte[2]). Bei Systemen mit elektrischen Komponenten ist dagegen das Verschwinden der Arbeit auf verschiedene Weise möglich; bei beliebiger Konzentrationsänderung der aufeinanderfolgenden Stücke und dadurch bedingter innerer Arbeitsleistung ist es immer möglich, das elektrische Potential der verschiedenen Stücke so zu wählen, daß die Gesamtarbeit bei der Verschiebung der elektrischen Komponenten verschwindet. Es ist also hier das Potential, wie übrigens

[1]) Experimentell müßte, wenn das Problem mit Raumladungsfragen zusammenhängt, ein Einfluß der Form und Größe der Leiter auf die Thermokraft feststellbar sein; s. w. u.

[2]) Der Arbeitskoeffizient einer inneren Veränderung für den Übergang eines Stoffes aus einer Phase in eine in allen Variablen benachbarte Phase (bei konstantem Druck) ist allgemein gegeben durch $\partial \mu - \frac{\partial \mu}{\partial T} \partial T$, wobei $\frac{\partial \mu}{\partial T}$ die Änderung bei konstantem Druck und konstanten übrigen Arbeitskoordinaten des Systems bedeutet und die Differentialzeichen ∂ sich auf die Änderungen der betreffenden Größen von einer Phase zur benachbarten Phase beziehen. Im obigen Falle ist

$$\partial \mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_p \partial n + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p \partial T,$$

also der betreffende Arbeitskoeffizient $\left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_p \partial n$.

bei allen derartigen Problemen, thermodynamisch eine beliebig gegeben zu denkenden Variable, deren Festlegung durch irgendwelche andere Bedingungen erfolgen muß. Im Temperaturgefälle des Metalles wird hierzu sicher ebenso wie in anderen Fällen die Poissonsche Gleichung dienen müssen, und es scheint schon aus dieser Tatsache hervorzugehen, daß das elektrische Potentialgefälle im Temperaturgefälle eines Leiters, wenn es von Null verschieden ist, nicht unabhängig von der Größe und Form des Leiters sein kann.

Nehmen wir aber das elektrische Potential durch irgend eine derartige Zusatzbedingung als von Temperatur zu Temperatur festgelegt an, so ist wieder der Zustand des Metalles vollständig bestimmt, und zwar dadurch, daß das Arbeitsglied $\frac{\partial \mu}{\partial n} \partial n$ gerade den Betrag haben muß, der die elektrische Arbeit kompensiert. Damit haben wir aber eine von Wärmeleitungsfragen unabhängige Definition der in unseren Kreisprozessen auftretenden Größen μ_l, q_{tl} und σ gefunden; es handelt sich um Kreisprozesse, die über Zustände des Metalles mit bestimmten durch äußere Bedingungen vorgeschriebenen Konzentrationsänderungen der einen Komponente führen. Insbesondere bedeutet $-\sigma$ hiernach ganz offenbar einen Wärmeeffekt, der sich von $\partial C_p/\partial n$ durch jenen Wärmeeffekt unterscheidet, der dem isothermen Übergang in ein Metallstück der betreffenden benachbarten Elektronenkonzentration, also gewissermaßen einer Verdünnungswärme entsprechen würde. Dieser Unterschied verschwindet, wie gesagt, wenn das Metall sich durchweg in einem Zustand befindet, wo entweder die Konzentration der Elektronen die gleiche ist oder eine kleine Änderung des Elektronengehaltes nicht zu einer Änderung der Elektronen $= \mu$ führt; dann ist aber auch die Thermokraft im Temperaturgefälle des Leiters $= 0$. Ich werde auf diese Frage vielleicht in einer späteren Arbeit zurückkommen.

17. Bevor wir diese Arbeit mit einem Hinweis auf einen möglichen Fortschritt in dem eigentlichen Problem, nämlich dem der theoretischen Bestimmung des thermodynamischen Potentials der Metallelektronen schließen, haben wir noch die hier zugrunde gelegte Behandlung zu einer neuen Behandlungsmethode der Elektronenthermodynamik in Beziehung zu setzen, die v. Raschevsky in einer inzwischen erschienenen Arbeit[1]) durchgeführt hat. v. Raschevsky behandelt hier die Elektronendampfdruckfrage allgemein als Zweiphasenproblem mit den Metall-

[1]) ZS. f. Phys. **33**, 606—612, 1925.

ionen und Elektronen als unabhängigen Bestandteilen und den Metallatomen als weiteren, abhängigen Bestandteilen im Dampfraum, wobei man, wohl auch im Interesse der Sache, bedauern kann, daß er die deutschen Arbeiten zu diesem allgemeineren Problem anscheinend nicht kennt[1]). Sachlich ist die neue Darstellung v. Raschevskys im wesentlichen durch drei Merkmale gegenüber der Behandlungsweise des Verfassers und M. v. Laues zu charakterisieren; erstens wird der Einfluß des Gesamtdruckes auf den Elektronendampfdruck in Rechnung gesetzt, zweitens wird eine spezielle Annahme über das Planck sche thermodynamische Potential des Metalles eingeführt und drittens werden die elektrostatischen Wirkungen bei dem Problem nicht mit berücksichtigt.

a) Der Einfluß des Gesamtdruckes auf den Elektronendampfdruck würde in unserer „μ-Thermodynamik" des Elektronendampfes einfach dadurch zu berücksichtigen sein, daß man die etwaige Abhängigkeit des μ vom Gesamtdruck untersucht und in Rechnung setzt, wobei noch die Beziehung

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_p$$

benutzt werden könnte[2]). Die Größenordnung dieses Einflusses kann man abschätzen, wenn man die Arbeit, die notwendig ist, um ein Mol des festen Metalles vom Druck 0 auf den Druck p zusammenzudrücken, vergleicht mit der Energie, die notwendig ist, um dem Metall ein Mol Elektronen zu entziehen. Man erkennt daraus, daß der Einfluß des Gesamtdruckes auf das thermodynamische Potential kondensierter Phasen bei nicht allzu hohen Dampfdrucken, wie stets, so auch hier mit Recht vernachlässigt werden kann. Noch weniger Sinn hat es natürlich, aus einer mit Gleichgewichtsdrucken berechneten Druckabhängigkeit der Eigenschaften des festen Metalles auf einen zusätzlichen Druckgang der Elektronenemission im Vakuum schließen zu wollen, wie es v. Raschevsky tut; ein statischer Atomdampfdruck ist hier überhaupt nicht vorhanden, und im übrigen hängt der resultierende Druck wesentlich vom angelegten elektrischen Felde ab, ist normalerweise außerordentlich klein und unter Umständen negativ.

b) Der Anzatz v. Raschevskys für das Planck sche thermodynamische Potential des Metalles, aus dem sich für das Gibbssche thermo-

[1]) Vgl. z. B. W. Schottky, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 529—532, 1919; Ann. d. Phys. **62**, 113—155, 1920; M. v. Laue, Berl. Ber. 1923, S. 342 ff.

[2]) Hierbei wäre, allgemeiner als bei v. Raschevsky, auch z. B. der Einfluß eines äußeren zusätzlichen Edelgasdampfdruckes mit zu erfassen.

dynamische Potential μ der Elektronen ein konzentrationsunabhängiges Glied[1]) und ein vom Logarithmus der relativen Elektronenkonzentration $\frac{n^-}{n^- + n^+}$ abhängiges Glied ergeben würde, scheint in keiner Weise den wirklichen Verhältnissen bei Zweikomponentensystemen von geordnetem Aufbau angepaßt, bei denen vielmehr bei Entziehung etwas größerer Mengen der einen Komponente eine ganz außerordentliche Erhöhung der chemischen Affinität für diese Komponente anzunehmen ist. (Vgl. dazu Abschnitt 18.)

c) Hierzu möchten wir nur auf die S. 645 zitierte Arbeit von H. A. Wilson verweisen.

Als positiven Beitrag der genannten Arbeit möchten wir den ansehen, daß hier die Frage nach den unabhängigen Veränderlichen des Elektronendampfdruckproblems einmal in allgemeiner Weise aufgeworfen ist. Unter den vom Verfasser eingeführten Annahmen (Gleichheit der Elektronen- und Ionenzahlen im Metall) ergibt sich allerdings nur, daß es sich in Wirklichkeit um ein Problem mit nur einem unabhängigen Bestandteil handelt, in dem also der Druck nicht willkürlich gegeben sein kann. Nimmt man dagegen μ als sehr empfindlich gegen geringe Konzentrationsänderungen der Elektronen an, so wäre es raumladungsmäßig denkbar, daß merkliche Änderungen von μ beim partiellen Austritt von Elektronen auftreten könnten; dann wäre in der Tat innerhalb gewisser Grenzen bei gegebener Temperatur entweder der Gesamtdruck[2]) oder das Konzentrationsverhältnis in einer der Phasen noch unabhängig zu variieren. Was endlich die elektrischen Koordinaten des Gesamtsystems betrifft, so wäre, wenn das System durch total reflektierende Wände abgeschlossen ist, bei jeder Art von äußerem Felde[3]) Gleich-

[1]) Dies soll im übrigen für die Elektronen und Ionen additiv sein! Vgl. dagegen Abschnitt 12 dieser Arbeit.

[2]) Beim Vorhandensein resultierender Raumladungen ϱ ist nicht p, sondern

$$p_0 + \int_{P_0}^{P_1} \varrho \operatorname{grad} \varphi \, ds$$

innerhalb des Systems konstant, wenn P_0 einen festen, P_1 einen beliebigen Punkt innerhalb des Systems und ds ein Wegelement bedeutet.

[3]) Die das äußere Feld verursachenden Ladungen könnten sich hierbei auch an beliebigen Punkten im Innern des Systems befinden; nur dürften sie das innere (chemische) thermodynamische Potential der geladenen Teilchen in ihrer Umgebung nicht ändern und müßten selbst künstlich in ihrer Lage fixiert (gehemmt) sein. Allgemein wird jede Art der Bewegungshemmung elektrisch geladener Teilchen die unabhängigen Variablen des Systems vermehren.

gewicht denkbar; man hätte dann noch so viel weitere unabhängige Variablen zu berücksichtigen, als zur Bestimmung des äußeren Feldes notwendig sind.

18. Zu der eigentlichen theoretischen Grundfrage des Problems, nämlich wie die statistische Bestimmung des μ für die Metallelektronen überhaupt in Angriff zu nehmen ist, liefern alle diese zum größten Teil kritischen oder vergleichenden Überlegungen noch keinen Beitrag. Daß die von v. Raschevsky in seiner ersten Arbeit herangezogene Fowlersche Statistik in ihrer jetzigen Form noch nicht dazu ausreicht; und in welcher Richtung diese Methode zu verallgemeinern ist, um das Elektronenproblem mit zu umfassen, wird in einer kleinen Notiz an anderer Stelle [1]) dargelegt. Hier soll nur noch zum Schluß kurz angedeutet werden, wie sich der Verfasser eine Statistik der Metallelektronen denkt: er hofft, in einer späteren Mitteilung diese Andeutungen weiter ausführen zu können.

Es wird sich bei einer derartigen Statistik offenbar allgemein um das Problem des aus mehreren Komponenten zusammengesetzten festen Körpers in der Nähe eines durch stöchiometrische Verhältnisse der Komponenten charakterisierten Normalzustandes handeln. Es liegt nahe, hier von der Voraussetzung auszugehen, daß nur an relativ sehr wenigen, voneinander getrennten Stellen momentane Verarmungen und Anreicherungen der leichter beweglichen Komponente stattfinden; unter dieser Voraussetzung ergibt sich, allerdings innerhalb sehr enger Grenzen der Konzentrationsschwankungen der beweglicheren Komponente, in der Tat für den Normalzustand ein von der Teilchenzahl unabhängiges thermodynamisches Potential, das als arithmetisches Mittel aus den (elementaren) freien Energien der Verarmungs- und Anreicherungsstellen zu berechnen ist. Mit Hilfe derartiger Betrachtungen wäre wenigstens gezeigt, welche elementaren statistischen Probleme überhaupt gelöst werden müssen, um das thermodynamische Potential einer einzelnen Komponente in derartigen Fällen statistisch berechnen zu können.

Zusammenfassung.

1. Im Anschluß an eine Untersuchung von v. Raschevsky wird darauf hingewiesen, daß eine allgemeinere als die von diesem Autor benutzte Grundlage zur Beurteilung der von O. W. Richardson und später von S. Dushman aufgestellten Elektronendampfdruck- und Sättigungsformeln durch die 1918 und 1919 von M. v. Laue und vom

[1]) Ann. d. Phys. November 1925.

Verfasser aufgestellten Dampfdruck- und Emissionsformeln gegeben ist, welche das in bestimmter Weise statistisch normierte thermodynamische Potential der Metallelektronen im Metall als einzige unbekannte Größe enthalten (1 bis 3).

2. Es wird die Ableitung dieser früher zum Teil ohne Beweis gegebenen Formeln in extenso nachgeholt (5 bis 6).

3. Es werden die Bedingungen diskutiert, unter denen allgemein eine Separation der statistischen Probleme bei der Behandlung chemischer Gleichgewichtsfragen möglich ist (7 bis 9).

4. Es werden Gründe angegeben, aus denen der in der Elektronendampfdruckformel auftretende elektrostatische Potentialsprung an der Metalloberfläche nicht gleich Null gesetzt werden darf (11).

5. Es wird die Temperaturabhängigkeit des (inneren) thermodynamischen Potentials μ der Metallelektronen diskutiert, und darauf hingewiesen, daß nicht eigentlich die spezifische Wärme der Metallelektronen, sondern die — direkt wohl kaum meßbare — Änderung der spezifischen Wärme des Metalles bei der Änderung seiner Elektronenzahl, $\frac{\partial C_p}{\partial n}$, für den Temperaturgang von μ maßgebend ist (11 bis 12).

6. Durch Vergleich mit den Fällen, wo die Anzahl der in einer Phase enthaltenen geladenen Partikeln willkürlich verändert werden kann (wässerige Lösung), wird es wahrscheinlich gemacht, daß die spezifische Wärme der Metallionen von der Elektronenzahl des Metalles abhängig ist (12).

7. Die unter 4 und 6 genannten Umstände lassen eine früher vom Verfasser vorgeschlagene Darstellung der thermischen Elektronenemission zweckmäßig erscheinen, in der zwar, wie in der von Dushman benutzten Formel, der Temperaturfaktor mit der 2. Potenz eingesetzt wird, jedoch das im Exponenten auftretende Materialglied nicht von vornherein konstant angenommen, sondern vielmehr in seinem etwaigen Temperaturgang durch die gemessene Emission selbst bestimmt wird (2).

8. Eine 1912 von O. W. Richardson aufgestellte und später vom Verfasser und von H. A. Wilson ergänzte Elektronendampfdruckformel wird besprochen, in der die Thomsonwärme σ des Metalles und die Voltadifferenzen zwischen heißem und kaltem Metall auftreten. Durch Vergleich mit der nach der Temperatur entwickelten μ-Formel ergibt sich ein Zusammenhang zwischen $\frac{\partial C_p}{\partial n}$, σ und der Thermokraft im Temperaturgefälle des Leiters (14).

9. Dieselbe Beziehung wird durch einen direkten Kreisprozeß ohne Verdampfung der Elektronen abgeleitet. Hierbei ergibt sich noch das neue Resultat, daß eine Thermokraft im Temperaturgefälle eines homogenen Leiters nur dann vorhanden sein kann, wenn der Leiter innere Veränderungen gegenüber seinem Normalzustand aufweist. Ist das nicht der Fall, so wird die Thermokraft im Temperaturgefälle gleich 0, und $(-\sigma) = \frac{\partial C_p}{\partial n}$ (15).

10. Eine von Reversibilitätsfragen im Temperaturgefälle unabhängige Bedeutung dieser Aussagen wird diskutiert (16).

11. Kritische Bemerkungen zu einer weiteren Arbeit v. Raschevskys Die unabhängigen Variablen des Elektronendampfproblems werden diskutiert (17).

12. Es wird der Versuch einer Statistik der Metallelektronen auf veränderter Grundlage in Aussicht gestellt (18).

Rostock, Juli bis September 1925.

Über den Entwicklungsgang der Sterne.

Von **A. Brill** in Neubabelsberg.

(Eingegangen am 30. September 1925).

Die neue Russellsche Theorie der Sternentwicklung geht von der Annahme aus, daß die Sterne aus verschiedenen Arten von Material aufgebaut sind, die bei verschieden hohen Zentraltemperaturen in Strahlungsenergie umwandelbar sind. Die Eddingtonsche Theorie des Strahlungsgleichgewichtes widerspricht nicht in ihren Folgerungen der Anschauung von Russell. Den Beobachtungsergebnissen für die Riesen- und Zwergsterne wird bereits genügt, wenn die Sterne nur aus einem Baumaterial bestehen.

Von den Sternen geht dauernd ein ungeheurer Energiestrom in den Weltenraum; bei der Sonne entspricht jener einer Leistung von etwa 580 000 Trillionen Pferdestärken oder im Laufe eines Jahres der enormen Menge von $32 \cdot 10^{32}$ Grammkalorien. Soll die Sonne diesen Energieverlust aus ihrem Wärmevorrat decken, so muß ihre Temperatur eine sehr rasche Abnahme erfahren. Nach der jetzt allgemein bei Astronomen, Physikern, Chemikern, Geologen und Biologen verbreiteten Ansicht beläuft sich das Alter der Sonne wie auch der Sterne auf ungezählte Millionen von Jahren. Um den durch die Ausstrahlung entstandenen Verlust zu decken, müssen die Sterne einen ungeheuren Vorrat an potentieller Strahlungsenergie in ihrem Innern bergen. Man wird sich fragen, aus welcher Quelle diese Energie eigentlich stammt. Die nächstliegende, allerdings sehr primitive Hypothese, daß die ausgestrahlte Energie durch Verbrennungsprozesse geliefert wird, lebt neuerdings wieder auf, wenn auch in etwas geläuterter Form, indem das Wort „Verbrennung" nicht in dem landläufigen Sinne zu verstehen ist, sondern einer Art Umwandlung von Materie in Energie gleichkommt.

Im Augustheft der Nature stellt H. N. Russell eine Theorie der Sternentwicklung zur Diskussion, die sich auf die Hypothese der Umwandlung von Materie in Strahlungsenergie stützt[1]). Er knüpft an eine beachtenswerte Folgerung aus der Eddingtonschen Theorie an, auf die bereits in dieser Zeitschrift von mir hingewiesen wurde[2]). Das bisher

[1]) H. N. Russell, The Problem of Stellar Evolution. Nature **116**, 209, 1925.
[2]) A. Brill, Der physikalische Zustand der Sterne. ZS. f. Phys. **31**, 717, 1925.

vorliegende Beobachtungsmaterial an bekannten Sternmassen und Sterndurchmessern läßt nämlich erkennen, daß die Sterne des Zwergastes im Russelldiagramm[1]) nahezu die gleiche Mittelpunktstemperatur von etwa 30 Millionen Grad besitzen, während die der Riesensterne wesentlich kleiner ist [3 bis 8 Millionen Grad][2]).

Nach der Russellschen Theorie besteht ein Stern im Urzustand aus einer weitausgedehnten Gasmasse mit einer Zentraltemperatur von wenigen hunderttausend Grad. Die Ausstrahlung erfolgt zunächst auf Kosten der durch die Zusammenziehung des ungeheuren Gasballes gewonnenen Kontraktionsenergie; die Zentraltemperatur wird ansteigen. Sobald diese einen gewissen kritischen Wert erreicht hat — etwa 1 Million Grad —, tritt eine Umwandlung der Materie entweder direkt in strahlende Energie oder in eine andere weniger massige Form ein; auch bei letzterem Prozeß wird Energie frei, die zur Ausstrahlung gelangt. In dem so skizzierten Stadium der Sternentwicklung befinden sich die Riesensterne; die Dauer dieses Zustandes hängt von der Menge der bei der Zentraltemperatur von wenigen Millionen Grad umwandelbaren Materie ab. Wenn diese aufgebraucht ist, wird der Stern sich weiter kontrahieren, die Zentraltemperatur steigen. Wenn 30 Millionen Grad erreicht sind, die ungefähr der Zentraltemperatur der Sterne des Zwergastes entsprechen, findet eine wirkliche Vernichtung der Hauptmasse des Sternes statt, mit der eine starke Energieerzeugung verbunden ist. Die Zentraltemperatur bleibt nahezu konstant; der Stern nimmt infolge des „Verbrennens" ständig an Masse ab und durchläuft so den Zwergast. Um auch das Auftreten der weißen Zwerge[3]) zu erklären, macht Russell die kühne Annahme, daß diese Sterne noch ein gewisses äußerst widerstandsfähiges Material enthalten, das bei einer Zentraltemperatur von 30 Millionen Grad noch nicht in Strahlungsenergie umwandelbar ist. Wenn der Hauptbestandteil der Sternmasse, welcher die Lebensdauer des Sterns auf dem Zwergast bestimmt, vernichtet ist, wird schließlich nur noch das widerstandsfähige Material übrig sein. Der Stern wird sich schnell weiter zusammenziehen, die Atome werden eng zusammengepreßt, die Zentraltemperatur wird ansteigen. Entweder fällt auch dieses letzte widerstandsfähige Material der Vernichtung anheim, wenn eine gewisse Temperaturgrenze

[1]) A. Brill, Der physikalische Zustand der Sterne. ZS. f. Phys. **31**, 729, 1925.
[2]) Ebenda, Tabelle 2.
[3]) Die weißen Zwerge, von denen bisher nur wenige Exemplare bekannt sind, zeichnen sich durch große Dichte und hohe Oberflächentemperatur aus; z. B. besitzt der Siriusbegleiter den enormen Betrag der 50000fachen Sonnendichte.

erreicht ist, oder es hält selbst die hohen Temperaturen aus. In diesem Fall wird sich der Stern, wenn das Maximum der Kompression erreicht ist, wieder abkühlen. Wie die Rückkehr zu einer normalen Dichte des Sterns erfolgt, bleibt ungewiß; vielleicht können atomtheoretische Betrachtungen eine Erklärung für einen derartigen Vorgang geben.

Die neue Russellsche Theorie der Sternentwicklung mutet auf den ersten Blick phantastisch an; im Grunde genommen spricht sie die von vielen Astronomen geteilte Ansicht noch einmal aus, daß die Ausstrahlung eines Sterns auf Kosten der Masse erfolgt[1]). Wesentlich neu ist an der Theorie die Hypothese von der Existenz verschiedener Arten des Sternmaterials, die bei verschiedenen Temperaturen in Strahlungsenergie umwandelbar sind, sowie die von der Umwandlung der Materie in eine andere weniger massige Form[2]). Über die Zulässigkeit dieser Hypothesen in allgemein physikalischer Hinsicht wird der Physiker und Physikochemiker Auskunft geben. Im folgenden will ich vom astronomischen Standpunkt aus zeigen, daß zwar die Russellsche Anschauung vom Entwicklungsgang der Sterne mit der Eddingtonschen Theorie des inneren Aufbaues der Sterne nicht im Widerspruch steht, daß aber die astronomischen Beobachtungsergebnisse die Existenz verschiedenen Sternmaterials nicht unbedingt notwendig erscheinen lassen.

Die Untersuchungen von Eddington und Milne über die Absorption der Sternstrahlung, welche auf der Kramersschen Theorie der Absorption der X-Strahlen fußen, haben das übereinstimmende Resultat ergeben, daß der Massenabsorptionskoeffizient k proportional der Dichte ϱ und umgekehrt proportional der $^7/_2$ Potenz der Temperatur T ist. Wie die Energieerzeugung ε in den verschiedenen Teilen des Sternes variiert, ist noch ganz unbekannt; doch ist sicher anzunehmen, daß die Energieerzeugung nach Innen wächst. Die Variation der Energieerzeugung innerhalb des Sternes beeinflußt das Resultat der Rechnung nur mäßig; die Unkenntnis von der genauen Art der Verteilung der Energiequellen wird uns deshalb nicht hindern, eine Lösung zu erhalten, die den wahren Verhältnissen nahekommt[3]). Nach Eddington wird die Lösung des

---

[1]) Vgl. H. Vogt, Die Massenabnahme der Sterne infolge Strahlung. ZS. f. Phys. **26**, 139, 1924.

[2]) Jeans hat in den Monthl. Not. **85**, 211, 403, 1925, schon darauf hingewiesen, daß sich dem Russelldiagramm eine Deutung geben läßt, wenn man annimmt, daß der einzelne Stern aus verschiedenen Arten von Materie aufgebaut ist, die in verschieden starker Weise zerfallen.

[3]) A. S. Eddington, A limiting case in the theory of radiative equilibrium. Monthl. Not. Roy. Astron. Soc. **85**, 408, 1925. Nach Eddington sind die Oberflächen-

Problems in rechnerischer Beziehung besonders einfach, wenn man die in der Masseneinheit erzeugte Energiemenge proportional der Temperatur setzt[1]). Bei dieser Annahme wird nach der Theorie des Strahlungsgleichgewichtes die Dichte ϱ proportional T^3 (ausgenommen sind die oberflächennahen Schichten, die indes keinen merklichen Beitrag zur Gesamtmasse des Sterns geben). Der Massenabsorptionskoeffizient k wird damit proportional $T^{-1/2}$. Schließt man die äußersten Schichten der Sternmasse, die etwa 5 Proz. der Gesamtmasse betragen, aus, so variiert nach den Resultaten der Theorie die Temperatur von der Mitte bis zum Rand des Sterns im Verhältnis 4,7 : 1, der Absorptionskoeffizient also im Verhältnis 1 : 2,2. Man sieht, daß schon die einfache Annahme der Konstanz von k den wirklichen Verhältnissen nahezu entspricht. In der Bedingungsgleichung für Strahlungsgleichgewicht tritt die mittlere innerhalb der Kugelfläche vom Radius r pro Gramm Materie erzeugte Energiemenge ε_r nur in der Verbindung $k \cdot \varepsilon_r$ auf, wo k der Absorptionskoeffizient an der Grenzfläche der Kugel vom Radius r ist. Wenn die Energieerzeugung ε proportional der Temperatur ist, variiert ε_r von der Mitte bis zum Rand im Verhältnis 1,7 : 1. Das Produkt $k \cdot \varepsilon_r$ schwankt also zwischen Mitte und Rand innerhalb sehr enger Grenzen (1 : 1,3). Die annähernde Konstanz von $k \cdot \varepsilon_r$ im Sterninnern erkennt man noch besser, wenn man mit Eddington den Stern in zehn Kugelschalen gleicher Masse teilt, für welche sich sich folgende Werte der $k \cdot \varepsilon_r$ ergeben:

1,70, 1,68, 1,67, 1,65, 1,67, 1,69, 1,72, 1,76, 1,84, 2,02[2]).

Bezeichnet man die Größe $\dfrac{k \cdot \varepsilon_r}{4 \pi c G}$, wo c die Lichtgeschwindigkeit und G die Gravitationskonstante bedeuten, mit $1 - \beta$, so ist also $1 - \beta$ im Sterninnern nahezu konstant[3]). Die Größe β hat die wichtige physikalische Bedeutung, daß der Gesamtdruck sich aus dem Gasdruck und

charakteristiken eines Sternes wenig empfindlich selbst gegen große Änderungen im Gesetz der Verteilung der Energiequellen; er rechnet insbesondere ein Beispiel für den Grenzfall durch, daß die Energiequellen im Mittelpunkt konzentriert sind.

[1]) Für einen Stern, der sich gleichförmig kontrahiert, ist die in jedem Volumenelement frei werdende Energie proportional der dort herrschenden Temperatur.

[2]) Eddington gibt zum Vergleich die entsprechenden Zahlen im Falle $\varepsilon \sim T^4$, welches Gesetz einer höheren Konzentration der Energiequellen entspricht:

4,71, 3,60, 3,14, 2,81, 2,55, 2,33, 2,17, 2,06, 2,02, 2,10.

In den äußeren Schalen ist $k \cdot \varepsilon_r$ nahezu konstant, nimmt aber nach dem Mittelpunkt immer stärker zu.

[3]) Übrigens kann man über die Verteilung der Energiequellen so verfügen, daß die Bedingung $k \cdot \varepsilon_r = \text{const}$ genau erfüllt ist; der innere Aufbau des Sternes wird dadurch nicht merklich geändert.

Strahlungsdruck im Verhältnis $\beta : 1-\beta$ zusammensetzt, und genügt der folgenden von Eddington gefundenen Gleichung:

$$1-\beta = 0{,}00309\,\mathfrak{M}^2\,\mu^4\,\beta^4. \tag{1}$$

$\mathfrak{M}$ ist die Masse des Sterns in Teilen der Sonnenmasse, μ ist das durchschnittliche Molekulargewicht. Wegen der hohen Temperaturen wird man es im Innern der Sterne mit hochionisierten Gasen zu tun haben. Eddington setzt neuerdings das durchschnittliche Molekulargewicht gleich 2,11. Innerhalb des einzelnen Sternes ist $\frac{k\,.\,\varepsilon_r}{4\,\pi\,c\,G} = 1-\beta$ konstant, von Stern zu Stern ist es allein eine Funktion der Masse.

Der Massenabsorptionskoeffizient k im Innern eines Sterns ist gleich $K\cdot\frac{\varrho}{\mu\,.\,T^{7/2}}$ [1]). Gemäß der Eddingtonschen Theorie ist die Dichte $\varrho = \frac{\mu}{\Re}\cdot\frac{a}{3}\cdot\frac{\beta}{1-\beta}\cdot T^3$, wo $\Re$ die Gaskonstante und a die Konstante in dem Gesetz für die Energiedichte bei der Temperatur T bedeuten. Der Massenabsorptionskoeffizient k in der Temperaturschicht T wird damit gleich:

$$k = \frac{a\,.\,K}{3\,\Re}\cdot\frac{\beta}{1-\beta}\cdot\frac{1}{T^{1/2}} \tag{2}$$

Auf Grund der Definitionsgleichung von $1-\beta = \frac{k\,.\,\varepsilon_r}{4\,\pi\,c\,G}$ wird:

$$\varepsilon_r = \frac{12\,\pi\,c\,G\,\Re}{a\,.\,K}\cdot\frac{(1-\beta)^2}{\beta}\cdot T^{1/2}. \tag{3}$$

Im Innern eines Sterns variiert der Absorptionskoeffizient umgekehrt proportional mit der Quadratwurzel aus der Temperatur, die mittlere Energieerzeugung innerhalb der Kugel vom Radius r dagegen proportional mit der Quadratwurzel aus der Temperatur. Betrachtet man Sterne verschiedener Masse, so sind die zugehörigen Werte von β durch die fundamentale Gleichung (1) bestimmt. Will man den mittleren Absorptionskoeffizienten $\bar{k}$ für die gesamte Sternmasse kennen, so hat man in der Gleichung (2) für T die mittlere Temperatur $T_m = \frac{T_c}{1{,}7}$ einzuführen,

[1]) Der Proportionalitätsfaktor K im Gesetz für den Massenabsorptionskoeffizienten ist in meiner Arbeit zu $4{,}27\,.\,10^{27}$ angegeben: er ist berechnet mit den Werten für die Mittelpunktstemperaturen der Sterne. Dies ist nicht ganz richtig; vielmehr muß an die Stelle der Mittelpunktstemperatur T_c die mittlere Temperatur $T_m = T_c/1{,}7$ treten, sodaß der Proportionalitätsfaktor K gleich $3{,}28\,.\,10^{27}$ wird.

wo die Mittelpunktstemperatur T_c mit dem Sternradius R durch die Gleichung:

$$T_c = \frac{6{,}9011 \cdot \Re}{\mu \cdot \beta} \cdot \frac{1}{R} \sqrt{\frac{3\,(1-\beta)}{\pi\, a\, G}} \tag{4}$$

verbunden ist.

Für Sterne verschiedener Masse ist also:

$$\bar{k} \sim \frac{1}{T_c^{1/2}} \cdot \frac{\beta}{1-\beta} \tag{5}$$

und daher:

$$\bar{\varepsilon} \sim T_c^{1/2} \frac{(1-\beta)^2}{\beta}. \tag{6}$$

Mit zunehmender Masse, wie auch mit zunehmender Zentraltemperatur nimmt der mittlere Massenabsorptionskoeffizient ab, umgekehrt wächst die mittlere Energieerzeugung.

Wenn man die astronomischen Beobachtungsergebnisse heranzieht, so zeigen nach der Tabelle 2 meiner mehrfach zitierten Arbeit die Riesensterne eine geringe Zunahme der Zentraltemperatur von den späten zu den frühen Spektraltypen. Der Massenverbrauch im Sinne der Russellschen Theorie reicht bei der verhältnismäßig niedrigen Zentraltemperatur nicht aus, um die Ausstrahlung zu decken; es tritt noch eine Kontraktion hinzu, mit der eine Temperatursteigerung verbunden ist. Die Zentraltemperaturen der Sterne auf dem Zwergast sind nahe von der gleichen Größenordnung. Vom Spektraltypus $F0$ nach $M0$ ist eine geringe Zunahme derselben im Sinne einer Kontraktion angedeutet; dem steht aber entgegen eine Abnahme vom Spektraltypus O nach $F0$. Die Zentraltemperaturen sind hierbei nach der Formel (4) aus ihren Radien und Massen bestimmt, die in den Einzelwerten noch recht unsicher sind, so daß man vorläufig dem Gang der Temperaturen keine Bedeutung beimessen wird [1]). Da die Zentraltemperatur konstant bleibt, variiert die mittlere Energieerzeugung nach der Formel (6) allein mit der Masse. Im Sinne der Russellschen Theorie erfolgt die Ausstrahlung auf Kosten der Masse, die bei fortschreitender Entwicklung kleiner wird; nach der Gleichung (6) nimmt dann die mittlere Energieerzeugung ständig ab, wie auch die Beobachtungsergebnisse nach der Tabelle 2 bestätigen.

---

[1]) In der Russellschen Zeichnung (Nature **116**, 210, 1925) zeigt sich auf dem Zwergast keln Gang in der Zentraltemperatur; indes ist er deutlich bei den Riesensternen zu erkennen.

In kosmogonischer Hinsicht wichtiger als das von Russell beim Ausbau seiner Theorie verwertete Resultat, daß nämlich die Zentraltemperaturen der Sterne des Zwergastes nahezu konstant sind, während die der Riesensterne nur ungefähr $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ der ersteren betragen, scheint mir das von der Konstanz des Produktes $\bar{k}\sqrt{\bar{\varepsilon}}$ für alle Sterne zu sein. Während das Produkt $\bar{k}\cdot\bar{\varepsilon}$ bei den Sternen innerhalb weiter Grenzen schwankt (nach der Tabelle 2 im Verhältnis 1 : 100), variiert $\bar{k}\sqrt{\bar{\varepsilon}}$ nur im Verhältnis 1 : 3, ist also höchst unempfindlich gegen die verschiedenen Zustände der Sterne. Entspricht die Russellsche Theorie dem wahren Entwicklungsgang der Sterne, so wird man gemäß Fig. 3 meiner Arbeit nur die eigentlichen Zwergsterne vom Spektraltypus $F0$ ab, d. i. dem Punkte, in dem sich Riesen- und Zwergast treffen, mit den Riesensternen der Tabelle 2 in Zusammenhang bringen dürfen. Das Produkt $\bar{k}.\bar{\varepsilon}$ variiert dann im Verhältnis 1 : 50, $\bar{k}\sqrt{\bar{\varepsilon}}$ dagegen nur im Verhältnis 1 : 1,4. Berücksichtigt man den Umstand, daß die Beobachtungsergebnisse, auf die diese rechnerischen Resultate sich stützen, noch recht unsicher sind, so erscheint die annähernde Konstanz von $\bar{k}\sqrt{\bar{\varepsilon}}$ um so überraschender.

Nun ist die Größe $\bar{k}\sqrt{\bar{\varepsilon}}$ nach den Gleichungen (5) und (6) proportional $\beta^{1/2}.T_c^{-1/4}$. Nun hängt β allein von der Masse, T_c von der Masse und dem Radius des Sternes ab. Im Entwicklungsgang der Sterne ist also nach der Gleichung $\beta^{1/2}T_c^{-1/4} = \text{const}$ die Zuordnung des Radius zur Masse eine nahezu eindeutig bestimmte. Die große Masse der Riesensterne bedingt ein kleines β; ihre Mittelpunktstemperatur ist wegen des großen Radius ebenfalls klein. Die kleine Masse der Zwergsterne gibt ein großes β; die Mittelpunktstemperatur ist wegen des kleinen Radius ebenfalls groß. Im Entwicklungsgang der Sterne findet ein Ausgleich stets in dem Sinne statt, daß $\beta^{1/2}T_c^{-1/4}$ nahezu konstant bleibt.

Die Konstanz von $\bar{k}\sqrt{\bar{\varepsilon}}$ hat zur Folge, daß die mittlere Energieerzeugung in praxi allein von der Masse abhängt: $\bar{\varepsilon} \sim (1-\beta)^2$ [1]). Wenn

---

[1]) Gegen den von W. Rabe (Astron. Nachr. **225**, 217, 1925) gemachten empirischen Ansatz, daß die absolute Helligkeit eines Sterns von seiner Masse und von seiner Oberflächentemperatur abhängt, ist einzuwenden, daß beide nicht als unabhängig voneinander betrachtet werden dürfen. Die bolometrische Helligkeit eines Sternes ist proportional $R^2.T_e^4$, wo R der Radius und T_e die Strahlungstemperatur ist, welche nahezu der Rabeschen Oberflächentemperatur entspricht. Nun hat Rabe, wie auch andere Autoren vor ihm, gefunden, daß auf dem Zwergast der Radius nahezu eine lineare Funktion der Temperatur ist, d. h. die bolometrische Helligkeit ist in roher Annäherung allein eine Funktion der Strahlungstemperatur. Gemäß der Eddingtonschen Theorie ist die bolometrische Helligkeit gleich $\mathfrak{M}.\bar{\varepsilon}$, und da nach obiger Gleichung $\bar{\varepsilon}$ nahezu proportional $(1-\beta)^2$ ist,

man also die Beobachtungsergebnisse zur Prüfung der Russellschen Theorie heranzieht, so findet man, daß die Hypothese Russells, nach der die einzelnen Sterne verschiedene Arten von Sternmaterial enthalten, die bei verschieden hohen Zentraltemperaturen in Strahlungsenergie umwandelbar sind, nicht absolut notwendig ist. Es genügt allein die Annahme, daß das Sternmaterial überhaupt in Strahlungsenergie umwandelbar ist, und zwar um so stärker, je größer die verfügbare Masse ist. Ob die Existenz der weißen Zwerge das Vorhandensein eines besonders widerstandsfähigen Materials erfordert, bleibt zweifelhaft; erscheint doch die Gegenfrage nur allzu berechtigt, ob man auf die Sterne von der 50000 fachen Sonnendichte die ideale Gasgleichung anwenden darf. Im übrigen ist ein Zusammenhang der weißen Zwerge mit dem eigentlichen Zwergast wegen der geringen Zahl der bisher beobachteten Objekte noch nicht zu erkennen.

---

so wird jene auch in erster Annäherung allein eine Funktion der Masse sein. Man wird deshalb in einem empirischen Ansatz für die bolometrische Helligkeit auf mehrfache Art zwei Bestandteile absondern können, von denen der eine nur von der Temperatur, der andere nur von der Masse abhängt.

Geodätische Bemerkung zur Relativitätstheorie.

Von **Otto Meißner** in Potsdam.

(Eingegangen am 21. September 1925.)

Es ist ein logischer Fehler, die Länge eines Stabes mit der Länge „des" Erddurchmessers zu vergleichen, wie dies Reichenbach in seiner „Axiomatik" usw. tut.

Im allgemeinen sind die Ergebnisse bzw. Hypothesen der Relativitätstheorie für die Geodäsie ohne Bedeutung. Nachstehende Bemerkung soll nur eine auch schon aus logischen Gründen unzulässige Hineinziehung der Geodäsie in die Fragen der Relativitätstheorie rügen, die H. Reichenbach in seiner „Axiomatik der relativistischen Raum-Zeit-Lehre", S. 55, begeht. Nachdem er zunächst die Unterscheidung zwischen „scheinbarer" und „wahrer" Länge eines einzelnen Stabes als „schlimmen Mißbrauch von Worten" getadelt hat, da es sich nur um Definitionen handele [die, füge ich hinzu, nach H. Poincaré nur zweck- oder unzweckmäßig sein können], fragt er: „Was ist der »wahre« Erddurchmesser? Der Durchmesser von Pol zu Pol oder der Durchmesser in der Äquatorebene? Hier bemerkt man erst die Sinnlosigkeit des Prädikats »wahr« (usw.)."

Hierzu ist zunächst, aber als relativ noch unwichtig, zu bemerken, daß nach den neuesten Ermittlungen von Helmert[1]), Berroth und Heiskamen[2]) der Erdkörper[3]) ein dreiachsiges Ellipsoid ist, somit von dem Äquatordurchmesser überhaupt nicht gesprochen werden kann! Aber auch schon das Rotationsellipsoid, das Reichenbach offenbar meint, hat unendlich viele Durchmesser, und nur längs jedes Breitenkreises ein und denselben. Von einem „wahren" Erddurchmesser kann man also nicht reden — das haben die Geodäten auch der vorrelativistischen Zeit nicht getan, sondern stets von Polar- und Äquatorialdurch- (oder meist Halb-)messern gesprochen, aus denen die der Zwischenbreiten leicht zu berechnen sind. Jetzt muß man drei „ausgezeichnete" Erddurchmesser annehmen.

Die Sachlage ist also hier völlig anders als bei der Frage, ob man die Länge eines einzelnen (individuellen) Stabes als „wahr" oder

---

[1]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1915, S. 676.

[2]) Veröff. des Finnischen Geodät. Instituts, Nr. 4, Schluß (S. 96). — Vgl. auch Schmehls Dissertation.

[3]) Näherungsweise! Das „Geoid" hat überhaupt keine Figur, die sich mathematisch exakt darstellen ließe.

„scheinbar" bezeichnen kann oder darf. Vom philosophischen Standpunkte aus muß jedenfalls ein Stab als Individuum gewisse ihm und nur ihm eigene Bestimmungsstücke besitzen, die man denn doch wohl als seine „wahren" bezeichnen könnte. Etwas ganz anderes ist es wieder, ob wir diese Bestimmungsstücke streng ermitteln können. Natürlich wird das nie in voller Exaktheit möglich sein. Aber ein sozusagen „absolutes" Individuum ist kein Stab (überhaupt kein reeller Gegenstand), schon allein infolge seiner Wärmebewegung und der Ein- und Ausstrahlung. Deshalb ist — unabhängig von der Relativitätstheorie — eine „absolut genaue" („wahre") Messung der Länge eines Stabes unmöglich.

Eine mögliche Bedeutung der Tetraederzahlen im natürlichen System für die Atommassen und den Atombau.

Von **Hugo Stintzing** in Gießen.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 30. August 1923.)

Sowohl Ordnungszahlen als auch Atommassen in den Vertikalreihen des Systems bilden Tetraederreihen. Verf. kann mit Hilfe eines Tetraederschemas die Atommassen aller Elemente einschließlich der Isotopen wiedergeben. Durch sukzessiven Aufbau von H-Kernen entsteht das ganze System nach drei Bautypen tetraedrischer Symmetrie: Edelgas-, Kohlenstoff-, Eisenschema. — Die so entstandenen Kernschemata sind zunächst statisch gedacht, und somit sehr wenig stabil. Es wird ein Weg beschrieben, durch Vereinigung mit den Bohrschen Elektronenschemata diese Schemata zu stabilisieren und damit zu einem vertieften Atommodell zu gelangen.

1. Ausgang und Grundhypothese. Nachdem wir über die Atommassen durch die Astonschen Arbeiten heute ein ganz anderes Material besitzen, als zur Zeit der Entstehung der Bohrschen Theorie, erscheint dem Verfasser der Zeitpunkt gegeben, die gegenwärtige vorzugsweise elektronische Atomstrukturauffassung durch eine die Massen stärker berücksichtigende Theorie zu erweitern. Hierbei soll die Gültigkeit der Proutschen Hypothese, die durch Rutherford und Aston erneute Wahrscheinlichkeit erhalten hat, in der Form vorausgesetzt werden, daß die Materie lediglich aus H- bzw. He-Teilchen aufgebaut gedacht werden kann. Und es soll gefragt werden, zu was für Massebauten man kommt, wenn man sich etwa H-Teilchen sukzessive von einem vorgebildeten Atom eingefangen denkt. Hierzu benutzen wir den gleichen Bauplan, wie ihn die Bohrschen Elektronenschemata benötigen, d. h. das periodische Gesetz: 2, 8, (8), 18, (18), 32, (32).

Wie der Verfasser früher [1]) zeigte, haben wir es bei diesem Gesetz mit einer arithmetischen Reihe dritter Ordnung zu tun, die einen Ausdruck räumlicher Beziehungen darstellt; d. h. arithmetische Reihen dritter Ordnung ergeben eine Folge von Körpern, welche durch geometrisch ähnliche Wiederholung der Grundform durch sukzessiven Anbau von gleichen Einheiten entstehen. Die Glieder der Reihe geben die Zahl der aneinanderzubauenden Einheiten an.

---

[1]) ZS. f. phys. Chem. **107**, 157, 1923. Die auf dieser Seite, Zeile 17 bis 19 vorhandenen Rechenfehler seien durch die folgende Tabelle 1 zugleich richtiggestellt.

Der Zusammenhang mit unserer obigen Aufgabe geht daraus hervor, indem die Atome einer Familie eine solche Folge von geometrisch ähnlichen Körpern bilden dürften und sich also nach solchen Reihen, sogenannten Polyedralreihen, entwickeln lassen müßten. Mathematisch möglich sind die Würfel-, Oktaeder-, Tetraeder-, Ikosaeder- und Dodekaeder-, sowie die vier-, fünf- und sechsseitigen Pyramidalreihen [1]). Versucht man diese mit den Ordnungs- oder Atomgewichtszahlen der Elemente irgend einer der Familien in Einklang zu bringen, so versagen sie alle mit Ausnahme der Tetraederreihe. Ihre geometrische Bedeutung veranschaulicht Fig. 1.

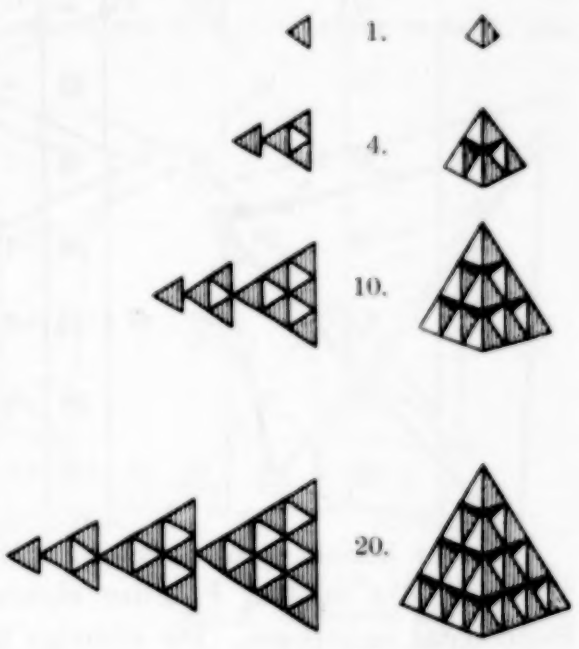


Fig. 1.
Geometrische Bedeutung der Tetraeder-Zahlen.

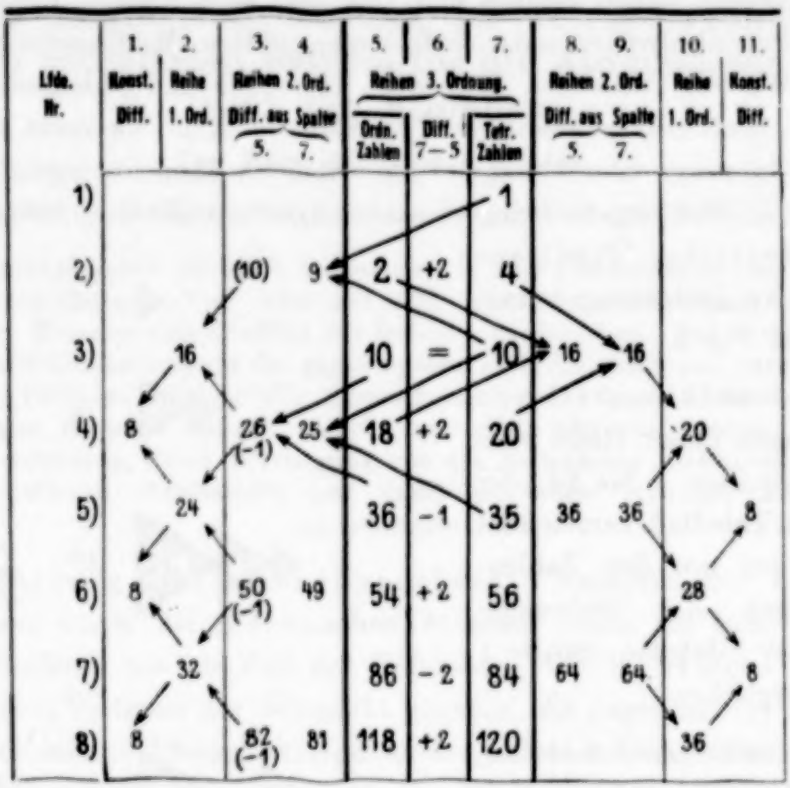
Die arithmetischen Beziehungen dieser Reihe sind in den Spalten 7 bis 11 der folgenden Tabelle 1 verzeichnet und werden mit den Zahlenbeziehungen der Ordnungszahlen der Edelgase (Spalte 1 bis 5) verglichen.

Die unter geraden laufenden Nummern angeführten Edelgaszahlen laufen mit einer Verschiebung von + 2 den Tetraederzahlen exakt parallel. + 2, + 2, + 2, ... (s. Spalte 6). Die ungeraden Edelgaszahlen sind von Glied zu Glied um eine weitere Einheit verschoben. 0, — 1, — 2, ... Die ersten Differenzreihen (Spalte 8 und 4) werden gebildet durch die Quadrate der geraden und ungeraden Zahlen. Die zweiten Differenzreihen sind bei Edelgas- und Tetraederzahlen die gleichen, und zwar die Viererreihen mit geraden bzw. ungeraden Gliedern, und ebenso die konstante dritte Differenzenreihe 8. 8. 8 ...

---

[1]) Sehr anschaulich sind diese elementar-mathematischen Reihen in dem Math. Wörterbuch Hoffmann-Natani 1861, S. 103 ff. behandelt. Siehe ferner Weber-Wellstein, Enzyklop. d. El. Math., Band 1 Algebra, 3. Aufl. 1909, S. 197—200. Herrn Kollegen Harald Geppert bin ich für seine Beratung bei der Aufsuchung dieser Reihen zu Dank verpflichtet.

Tabelle 1.
Arithmetische Beziehungen der Tetraeder-Reihe und Reihe der Ordnungs-Zahlen der Edelgase.

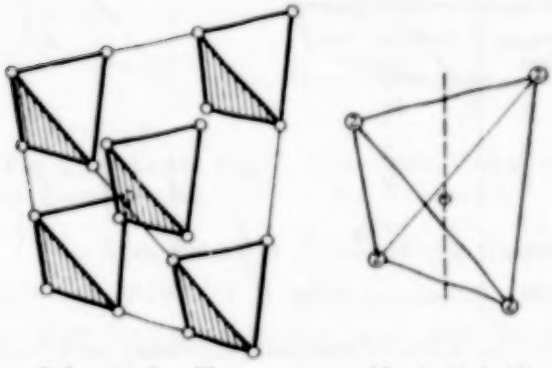


Solche Beziehungen lassen sich natürlich analog für die Ordnungszahlen in den anderen Familien ebenfalls finden, da sie der gleichen Periodizität unterliegen. Die alleinige Brauchbarkeit der Tetraederreihe für die Ordnungszahlen aller Familien führte zu der Vermutung, daß auch die Atome aller Elemente die Gestalt und Symmetrie von Tetraedern in ihrem Bau zeigen. Das würde insbesondere dann zu erwarten sein, wenn auch die Atommassen nach der Tetraederreihe sich entwickeln ließen. Und das ist in der Tat der Fall, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2. Atommassen der Edelgase und Tetraederreihe.

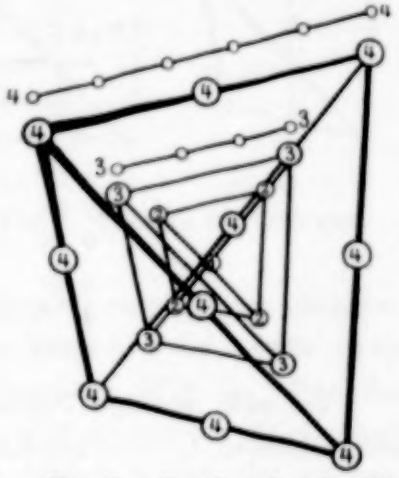
1 Element	2 Ordnungszahl	3 Statistisches Atomgew.	4 Atommassen nach Aston	5 Multipla von 4 (He)	6 Tetraederzahlen
He	2	4,00	4	1	1
Ne	10	20,20	20—22	5–(5½)	4
Ar	18	39,88	36—40	(9)–10	10
Kr	36	82,9	78—86	(19½)–20–(22½)	20
Xe	54	130,2	124—134	(31)–33½	35
Em	86	222	noch unbekannt	55½	56

Die Differenz der Spalten 5 und 7 der (vorhergehenden) Tabelle 1 um + 2 erklärt sich nun daraus, daß das zweite Element bereits die Atommasse vier hat. Aber auch die Abweichungen der Spalten 5 und 6 dieser Tabelle 2 lassen sich sofort verstehen, wenn wir das Bausystem nicht nach der ursprünglichen Bedeutung in der Weise wählen, daß wir 1, 3, 6 usw. Einheiten als Etagen untereinander anreihen, sondern wenn wir, entsprechend unseren bisherigen Auffassungen vom Atombau, die neu hinzutretenden Einheiten als Schalen um die bisherigen herumbauen. Dann werden um das He-Tetraeder vier weitere He-Tetraeder herumgebaut, so daß das Ne im ganzen aus fünf Tetraedern besteht, also



Schema des Neons. Abgekürzte Darstellung.

Fig. 2.



1 = He, 2 = Ne, 3 = Ar, 4 = Kr.

Fig. 3. Schemata der Edelgase.

die Atommasse 20 hat (Fig. 2). Das Innentetraeder könnte auch um 90° gedreht eingebaut liegen.

Beim Ar können wir dieses Verfahren noch einmal wiederholen, und kommen zu $1 + 4 + 4 = 9$ Tetraedern oder der Atommasse 36 (Fig. 3). Vielleicht liegen aber auch die vier neuen Tetraeder des Ar in den Flächenmitten des Ne-Tetraeders, wodurch dieses erweitert würde. Beim Kr ist bereits so viel Raum erforderlich, daß nur durch Umbau von zehn Tetraedern (vier in Ecken, sechs in Kanten) wieder ein größeres Tetraeder entsteht, also Atommasse $19 \times 4 = 76$. Führen wir dies zu Ende, so kommen wir zu einer etwas abweichenden Reihe. Bemerkt sei noch, daß in Wirklichkeit im Gesamtbau die H-Teilchen mit gleichen Abständen in den Kanten liegen. Wir haben hier nur begrifflich die He-Tetraeder zusammengefaßt, um die Ableitung übersichtlich zu gestalten (siehe Fig. 2).

Wir können also nun die Ausnahme des Neons mit 5×4 statt 4×4 Einheiten verstehen und erhalten in Tabelle 3 nebeneinander die Reihen für die Zahl der Tetraeder gemäß unserem Schema in Fig. 3 und die jeweils niedrigsten bekannten Atommassen als Multipla von 4.

Diese Übereinstimmung ist recht gut, und voraussichtlich dürften 19×4 und 51×4 noch gefunden werden. Die Berechtigung dieser Aufbauweise wird ganz erwiesen werden, wenn wir nun zu der entscheidenden Aufgabe übergehen, die Elementargebäude sukzessive von H her zu entwickeln. Es wird sich auch dann zeigen, weshalb nicht schon 4×4 Einheiten zum nächsten Edelgas führen, sondern erst 5×4, und weshalb später gerade 9×4 das nächste Edelgas geben muß.

Tabelle 3. Edelgas-Atommassen.

Element	Schema ber.	Multipla von 4 beob.
1 He . .	1	1
2 Ne . .	5	5
3 Ar . .	9	9
4 Kr . .	19	$19^1/_2$
5 Xe . .	31	31
6 Em . .	51	noch unerforscht

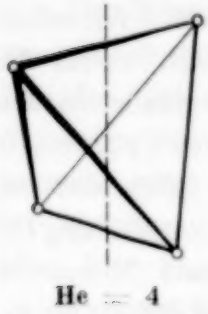
Da sich analoge Beziehungen in allen Familien ergeben, erscheint uns folgende Grundannahme gerechtfertigt zu sein: Der Aufbau der Protonen in den Kernen aller Elemente erfolgt nach einem tetraedrischen Grundschema und der Symmetrie des Tetraeders. Das ist unsere einzige Annahme, abgeleitet aus mathematischen Beziehungen tatsächlich vorhandener Naturgrößen (Atommassen). Wir wollen nun umgekehrt die Berechtigung dieser Hypothese erhärten, indem wir zeigen, daß wir die Atommassen aller Elemente des natürlichen Systems aus unserem Schema entwickeln können.

2. Die Atommassen der einzelnen Elemente des Systems. Unsere Tetraeder-Grundform verlangt von selber, daß dem Element $H = 1$ als nächstes, übrigens erstes räumlich dimensioniertes, das Element $He = 4$, aus vier Protonen (H-Teilchen) in Tetraederanordnung bestehend, folgt (Fig. 4).

Die Anlagerung eines weiteren Protons würde nur zu einer symmetrischen Konfiguration führen, wenn dieses im Zentrum des Tetraeders Aufnahme fände. Ein solcher Körper wäre nach außen dasselbe wie das He-Tetraeder, also wenn er existiert, ein Heliumisotop, wie später gezeigt wird. Lassen wir dagegen zwei Protonen sich außen anlagern, so müssen

diese auf einer der drei zweizähligen Hauptachsen (Fig. 5) liegen. Auf diese Weise entsteht als neuer Körper das Li = 6 (Fig. 6a). Ein siebentes Proton ist symmetrisch wieder nur im Zentrum unterzubringen. So entsteht das Isotop Li = 7 (Fig. 6b).

Wir lassen hier die Frage offen, ob die neuen Protonen in den Tetraederkanten (wie gezeichnet) sitzen oder außerhalb. Sicher aber sollen sie auf einer der drei zweizähligen Symmetrieachsen des Tetraeders liegen.



He = 4

Fig. 4. Schema des Helium-Kerns.

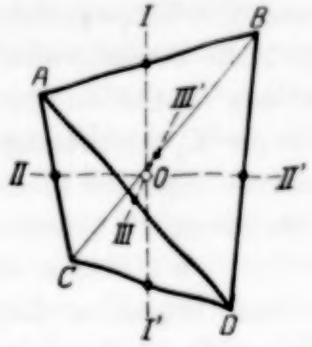
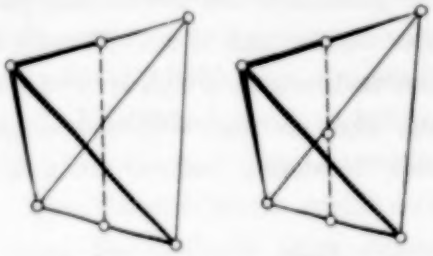


Fig. 5. Symmetrie-Verhältnisse des Tetraeders.



a) Li = 6 b) Li = 7

Fig. 6. Schema des Lithiums.

In konsequenter Fortsetzung dieser Prinzipien entsteht als nächstes Element entweder 8 oder 9, indem zwei neue Protonen die zweite zweiwertige Symmetrieachse und das Zentrum besetzen (Fig. 7). Für das nächste Element, in der dritten Familie also, gibt es nur die Möglichkeit des Unterkommens weiterer Protonen in der dritten Achse und im Zentrum, also das Schema der Figur 8.

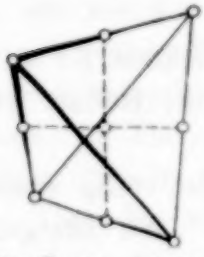


Fig. 7. Be = 8(9)

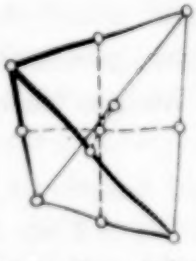
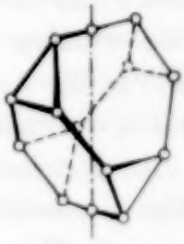


Fig. 8. B = 10(11)

Fig. 7 u. 8. Schemata der zweiten und dritten Familie.

C = 12

Fig. 9. Kohlenstoff.

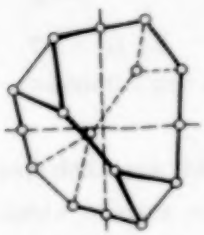


N = 14

Fig. 10. Stickstoff.

Damit sind wir an einen wichtigen Wendepunkt gelangt, da nun alle Plätze besetzt sind. Beim nächsten Element muß das Bauprinzip geändert werden. Hierfür sind reine Zahlen ausschlaggebend. Das Tetraeder hat sechs Kanten. Wollen wir also einen hochsymmetrischen Körper aus zwölf Einheiten bilden, so müssen in jede Kante zwei Einheiten gebracht werden. Damit ergibt sich für das Kohlenstoffatom das Schema der Fig. 9.

Wir sehen, daß dieses Tetraeder mit (etwa durch ein Gegentetraeder) abgestumpften, leeren Ecken ein ganz anderes Gebilde ist, als das der Edelgaskonfiguration mit scharfen, besetzten Ecken. Wir wollen darin zugleich einen Hinweis erblicken, warum gerade das Element C und die ihm folgenden die Fähigkeit haben, Bindungen untereinander einzugehen. Bei normaler Kettenbindung lagern sich zwei C-Atome so aneinander, daß sie an ihrer Bindungsstelle im Kosselschen Sinne die Edelgaskonfiguration, hier die eckenerfüllte Tetraederform, erlangen, indem ihr geometrischer Berührungspunkt in die Tetraederecke fällt. Wir sehen aber auch, daß der C-Körper ein $4 \times H_3$-Gebilde darstellt, womit die Beobachtungen Rutherfords betr. der X_3-Abspaltungen gerade bei den aus dem gleichen C-Körper abgeleiteten folgenden Elementen C, N und O sich verstehen ließen, wenn sie überhaupt als gesichert gelten dürften.



O = 16

Fig. 11. Sauerstoff.

F = 19

Fig. 12. Fluor.

Wir können die Begründung für die folgenden Elemente N = 14 und O = 16 durch die Fig. 10 bis 11 geben und nur für F = 19 (Fig. 12) hinzufügen, daß hier offenbar wieder ein Abschnitt erfüllt ist. Es ist nichts mehr ohne Symmetriestörung unterzubringen. Die erste Periode ist beendet. Wir konnten sie in allen Einzelstadien der Entwicklung verstehen. 19 Einheiten waren unterzubringen, eine 20. erforderte Rückkehr zum ursprünglichen Bauschema.

So erhalten wir zwangläufig das oben bereits gezeichnete Ne = 20 (siehe Fig. 2), das heißt, das nächste Edelgas nach dem Helium kann nicht 4×4, sondern nur 5×4 sein.

Zum Natrium führt, vom Ne = 20 ausgehend, eine völlig analoge Ableitung wie beim Li = 7, nämlich Ne + 3 = 23. Wir übergehen zunächst die Frage, wie das isotope Ne = 22 zu verstehen ist, ebenso bei den sonstigen Isotopen der Elemente der dritten Periode, welche sich folgerichtig ergeben zu:

Mg = 24 ist 20 + 2 + 2 zu deuten,
Mg = 25 ist 20 + 2 + 1 + 2, wo die 1 eine Zentrierung bedeutet,
Mg = 26 ist von Ne = 22 + 2 + 2 abzuleiten.
Al = 27 ist 20 + 2 + 2 + 2 + 1.
Si = 28 beginnt folgerichtig einen neuen Abschnitt und hat das Schema des Kohlenstoffs.

Es ist nicht nötig, für P = 31, S = 32 und Cl = 35 und 37 unsere Erwägungen zu wiederholen. Cl = 37 ist als $Ne_{22} + 7 + 1 + 7$ wieder das äußerst Mögliche in dieser Folge. Es muß wieder ein anderer Typ kommen. Dieser kann ein Edelgas sein mit der Atommasse des in der Reihe der Tabelle 3 vorgesehenen neunfachen Multiplums von vier, d. h. 36.

Wir erhalten also auf diesem zweiten Wege ebenfalls das Argon = 36 als dasjenige Element, was dem Chlor im System folgen muß. Vom Argon = 40 handeln wir unten erst.

Der Kürze halber betrachten wir die anschließende vierte Periode summarisch. Bis zum Mn = 55 verläuft alles wie in den vorangehenden Perioden, bei diesem Element sind wieder alle Möglichkeiten erschöpft. Versuchen wir aus der Zahl $56 = 14 \times 4$ ein Edelgastetraeder zu bilden, so sehen wir aus unserer Reihe, daß wir nicht zu einem vollen, normalen Bau gelangen, ehe wir 19×4 erreichen. Die Notwendigkeit ergibt sich also, hier hinter dem Mn = 55 eine neue Baumethode anzunehmen, welche beim Eisen Fe = 56 (bzw. 54) beginnt. Und zwar führen die geometrischen Beziehungen zu dem Gedanken, daß die neuen Einheiten eingebaut werden könnten. Wir betrachten hierzu die drei übereinanderliegenden Schichten des ursprünglichen 10-Tetraederkörpers in Fig. 1 (S. 687) und sehen sofort, daß in ihm vier ausgesprochene Lücken sind, in welche leicht vier Tetraeder symmetrisch hineinpassen. Dies gibt den Körper $Fe = 56 = (10 + 4) \times 4$ (siehe Tabelle 4 a, β). Diese kompakte Lagerung wäre also das Charakteristikum der sogenannten achten Familie, der hohes spezifisches Gewicht und zunehmend edler Charakter eigen ist, was aus der äußerlichen Edelgasform verständlich ist. Aber auch, wenn wir nicht He-Tetraeder, sondern Protonen zusammenbauen, kommen wir bei kompakter Lagerung auf die Zahl $Fe = 55 = 35 + 20$, wo wieder 35 die ursprünglichen und 20 die eingebauten Einheiten bedeuten (Tabelle 4 a, α).

Daß das hier vorgetragene Kernschema zum Einbau nicht nur zwingt, sondern daß sich die Atom-Massen dadurch quantitativ verstehen lassen, dürfte auf eine besondere Stärke der Grundanschauung hinweisen.

Daß das der Fe-Gruppe folgende Edelmetall-Alkalielement ist, verstehen wir aus dem Anbau von zwei bis drei Protonen an die Pseudo-Edelgasform der Gruppe mit kompakter Lagerung. Aber wir könnten auch verstehen, daß ohne Symmetriestörung auf einer zweizähligen Tetraederachse jetzt sogar vier oder fünf Protonen Platz finden. Die Achsen sind ja bedeutend länger als in den ersten Perioden. Die Symmetrie bleibt streng gewahrt.

Tabelle 4. Ableitung des Eisenschemas.

a) geometrisch.

Ohne Innenpackung	Lücken für Innenpackung
α) Protonen	
15	10
10	6
6	3
3	1
1	0
35	20
Summe 55	
β) He-Tetraeder	
6	3
3	1
1	0
10	4
Summe $14 \times 4 = 56$	

b) aus der Reihenfolge im System.

Vierte Periode		
Element	Atommasse	Bautyp
Sc	40 + 7	Edelgas
Ti	48	Kohle
⋮		
Mn	48 + 7	Kohle
Fe	56	Eigener Typ
Co	59 = 56 + 3	Eisen
Ni	60 = 56 + 4 oder 55 + 5	dgl.

So könnte es erklärt werden, daß $Cu_{63} = 60 + 2 + 1$ und $Cu_{65} = 60 + 2 + 2 + 1$ gleiche Elemente sind. Ein gleiches gilt für die Elemente Zn und Ga. Dann folgt wieder der Kohlenstofftyp mit Ge.

Wir müssen es innerhalb des uns zur Verfügung stehenden Raumes unterlassen, die normale Entwicklung der weiteren Elemente hier anzuschließen.

Prinzipiell interessant ist nur der Aufbau der seltenen Erden. Stellen wir die Frage voran, wann dem die fünfte Periode abschließenden Element $Xe = 31 \times 4$ das nächste Edelgas folgen kann, so ist dies nach unserer Tetraederreihe $Em = 51 \times 4$. Es müssen also 20 Tetraeder-Einheiten hinzugefügt werden, verteilt auf $4 + 4 + 3 + 3 + 4 + 4 + 3 + 3 + 4 = 32$ Elemente im System. Das ergibt quantitativ die Notwendigkeit zweier Einbaustellen mit Innenpackung.

Gehen wir von Nr. 54 (Xe) aufwärts, so ergibt sich die erste Stelle nach Nr. 61. Von Em Nr. 86 rückwärts finden wir die zweite Stelle nach Nr. 75. Bleiben die Nr. 62 bis 75, das sind 14 Elemente oder $3 + 3 + 4 + 4$. Daraus ergäben sich bei 62, 63, 64 und 65, 66, 67 Triaden analog der Eisen- und Edelmetalltriade. Bei Nr. 76 beginnt die bekannte Platintriade, deren Atommassen von unserem Schema richtig angegeben werden.

Somit sind wir grundsätzlich am Ende unserer Aufgabe.

Wir müssen aber nun noch die Frage der Isotopen grundsätzlich erledigen. Die natürlichste und am leichtesten verträgliche Annahme ist

die, daß das Auftreten von Isotopen strukturell so zu erklären ist, daß die neuen Protonen im Zentrum oder doch symmetrisch nach Tetraedersymmetrie eingebaut sind. Dies ist die zweite Grundannahme, die wir aus der ersten folgern; sie bewährt sich vorzüglich bei der konsequenten Ableitung der Isotopen der weiteren Perioden. Vom Neon ab ist die Möglichkeit gegeben, die vier Tetraeder der zweiten Schale oder deren Flächenmitten zu zentrieren. Und so ist die Zahl der Isotopen jeweils proportional der Zahl der Schalen der Elemente der betreffenden Periode. Setzen wir den Bau der Edelgase nach der physischen Tetraederreihe voraus, so entsprechen die Zahlen für die Schalen den Isotopieverhältnissen der Edelgase recht gut, wie Tabelle 5 zeigt. Also auch hier schließen sich unsere wenigen Grundannahmen zu einem einheitlichen System. Die Isotopenforschung steht noch in der Entwicklung. Daher fehlen zurzeit noch viele Isotope, die unser Schema vorsieht. Dagegen ist noch keine Atommasse bekannt, die dieses Schema nicht gestattet. (Verzeichnis der bekannten Isotopen findet man in den jeweiligen Berichten der Atomgewichtskommission; Ber. d. D. Chem. Ges. Januarheft jedes Jahrgangs). Weshalb beim Ne und auch höheren Elementen Isotope vorkommen, deren Atommassen keine vollständigen Multipla von 4 sind (z. B. 22, 30 usw.),

Tabelle 5. Ableitung der Isotopen: Edelgase.

Element	Schema der Schalen	Zentrierungsmöglichkeiten	Isotopenmassen ber.	beob.
He	1 × 4	1 × 1	4	4
			5	—
Ne	1 × 4		20	20
	4 × 4	1 × 4	⋮	22
	5 × 4 bis 6 × 4		24	—
Ar	1 × 4		36	36
	4 × 4	1 × 4	⋮	40
	4 × 4	1 × 4	⋮	
	9 × 4 bis 11 × 4		44	—
Kr	1 × 4		76	—
	4 × 4	1 × 4	⋮	78
	4 × 4	1 × 4	⋮	80
	10 × 4	1 × 4	⋮	84
	19 × 4 bis 22 × 4		88	—

Element	Schema der Schalen	Zentrierungsmöglichkeiten	Isotopenmassen ber.	beob.
Xe	1 × 4		124	124
	4 × 4	1 × 4	⋮	26
	4 × 4	1 × 4	⋮	28
			⋮	29
			⋮	30
			⋮	32
	10 × 4	1 × 4	⋮	134
	12 × 4	1 × 4	⋮	
	31 × 4 bis 35 × 4		140	—
Em	1 × 4			
	4 × 4	1 × 4	204	—
	4 × 4	1 × 4	⋮	?
	10 × 4	1 × 4	⋮	218
	12 × 4	1 × 4	⋮	220
	20 × 4	1 × 4	⋮	222
	51 × 4 bis 56 × 4		⋮	?
			224	—

? = noch nicht untersucht

weshalb die physische Tetraederreihe zu den Zahlen 31 und 51 führt, das sind Fragen, deren Beantwortung einer ausführlicheren Arbeit überlassen werden muß.

3. Ausblick. Vorstehende Arbeit handelt nur zahlenmäßig von dem Aufbau der Atommassen in den Kernen. Zu einem Atommodell fehlen alle Annahmen über die Kräfte. Die Leistungen des Schemas aber dürften einen Versuch rechtfertigen, ein vertieftes Atommodell zu entwickeln, etwa nach folgendem Grundsatz: Unser Schema bedeute die Lagerung der Massen im Kern, bedingt durch die Wechselwirkung von Massenanziehung und Abstoßung der positiven Ladungen der Protonen. Dieses labile Gebäude wird stabilisiert durch Elektronen in Anlehnung an die Bohrschen Schemata. Doch werden die Elektronenbahnen nach Form und Lage von der Lagerung der Einzelprotonen oder Protonengruppen beeinflußt. Die Kernstruktur, also die Lagerung der Masseteilchen, ist somit das Primäre und bedingt die Elektronenkonfigurationen. Und somit erklären sich auch die chemischen Eigenschaften aus den Atommassenkonfigurationen und erst sekundär aus den Elektronenkonfigurationen. Ist es doch auch viel wahrscheinlicher, daß die Chemie, jene von Gesetzen über die Massenverhältnisse beherrschte Wissenschaft, die ursächlichen Kräfte ebenfalls in den Massen und die verschiedenen bzw. ähnlichen chemischen Wirkungen in der verschiedenen bzw. geometrisch ähnlichen Konfiguration der Massenteilchen zu suchen hat. Auf diese Fragen und die Konsequenzen der gegebenen Schemata für die Chemie, Kristallographie, Kernphysik u. a. wird der Verfasser an dieser oder anderer Stelle in späteren Arbeiten näher einzugehen haben.

Mit Rücksicht auf den Raum konnte in vorstehendem auf Arbeiten anderer Autoren mit äußerlich ähnlichem Inhalt nicht eingegangen werden. Dies erscheint gerechtfertigt, da sowohl der mathematische Ausgangspunkt als auch eine konsequente Ableitung des ganzen natürlichen Systems bisher nur vom Verfasser gegeben worden ist.

Zusammenfassung.

1. Aus den arithmetischen Reihen dritter Ordnung: Die Reihe der Periodizität 2, 8, 18, 32 und der Ordnungszahlen 2, 10, 18, 36, 54, 86 ergibt sich die Beziehung des periodischen Systems zur Tetraederreihe 1, 4, 10, 20, 35, 56, 84.

2. Auch die Atommassen leiten sich aus Tetraederreihen ab, die ihre Begründung im physischen Schalenbau der Elemente finden: 1, 5, 9, 19, 31, 51.

3. Alle Elemente entwickeln sich nach Tetraederschema mit Tetraedersymmetrie durch Hinzutritt von 2 H-Kernen jeweils auf einer neuen Symmetrieachse (erste Grundannahme). Beim jeweils vierten Element tritt ein neuer Bautyp auf, der Kohlenstofftyp, beim achten Element wieder der Edelgastyp.

4. In der vierten und fünften Periode kann nach dem C-Typ zufolge der Tetraederreihe nicht sofort der Edelgastyp eintreten, daher erfolgt Einbau: Eisentyp, dichte Packung. In der sechsten Periode tritt der Einbautyp zweimal auf: Seltene Erden und Platingruppe.

5. Auf diese Weise werden alle Atomkernschemata im Bautyp festgelegt.

6. Isotope Atomkerne werden durch Zentrierung der Tetraedermittelpunkte erklärt (zweite Grundannahme). Bei jedem neuen Edelgas entstehen hierdurch 1×4 Aufbaumöglichkeiten mehr: Ne $5/6 \times 4$, Ar $9/11 \times 4$, Kr $19/22 \times 4$, Xe $31/35 \times 4$ usw. Hieraus erklärt sich die Mannigfaltigkeit der Isotopen.

7. Baut man Proton für Proton immer symmetrisch in obige Tetraederschemata ein, so sind alle Atommassen inklusive der Isotopen, die zurzeit beobachtet sind, von der Theorie gefordert. Darüber hinaus sieht die Theorie zahlreiche Isotope voraus.

8. Die Theorie gibt ein erstes einheitliches, arithmetisch-geometrisch begründetes und für alle Elementenmassen durchführbares Schema. Wie in späteren Arbeiten auseinanderzusetzen ist, leistet sie für die Chemie mehr als die bisherigen reinen Elektronentheorien, läßt sich aber mit der Bohrschen Elektronentheorie zusammenführen, wofür hier der Weg prinzipiell angedeutet werden konnte.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, den 14. Juli 1925.

Über die empirische Grundlage des ballistischen Prinzips der Lichtfortpflanzung.

(Erwiderung an Herrn Prof. H. Thirring.)

Von **M. La Rosa** in Palermo.

(Eingegangen am 3. Juni 1925.)

Die vorliegende Arbeit enthält eine kurze Erwiderung auf zwei Einwände Prof. Thirrings gegen das ballistische Prinzip der Lichtfortpflanzung und die von mir daraus abgeleitete Theorie der veränderlichen Sterne. — In dem ersten Teile wird gezeigt, daß die Anwendung des Dopplerschen Prinzips auf die thermische Bewegung der emittierenden Teilchen nicht allein das ballistische Prinzip zu absurden Konsequenzen führt, sondern uns die Existenz eines schwachen kontinuierlichen Untergrundes in jedem Linienspektrum voraussehen läßt, was mit den gewöhnlichen Beobachtungen in voller Übereinstimmung steht. — Im zweiten Teile wird die Unmöglichkeit eines quantitativen Beweises der ballistischen Theorie der veränderlichen Sterne wegen der ungeheuren Unsicherheit der erforderlichen astronomischen Daten, und zwar besonders der über die Parallaxe nachgewiesen.

In einer in dieser Zeitschrift erschienenen Mitteilung[1]) erhebt Prof. H. Thirring gegen meine neueren Arbeiten zwei Einwände: einen allgemeiner Natur, der die Berechtigung der Anwendung des ballistischen Prinzips auf die Lichtgeschwindigkeit angreifen möchte; der andere, von besonderer Natur, soll eine quantitative Nichtübereinstimmung mit den astronomischen Beobachtungen ins rechte Licht rücken, der die von mir auf Grund dieses Prinzips aufgestellte „Theorie der veränderlichen Sterne" entgegenginge.

Untersuchen wir zunächst den ersten Einwand.

Bezugnehmend auf die bereits zwischen Prof. de Sitter und mir erörterte Frage des Dopplereffektes, erkennt Prof. Thirring an, daß die Bewegung der Lichtquelle zu keinen weiteren Verschiebungen der Spektrallinien, außer den durch die gewöhnliche Theorie jenes Effektes vorausgesehenen, Anlaß geben kann, er hebt aber hervor, daß das neue auf die Beschleunigung zurückgehende Glied, das die ballistische Theorie in die Berechnung einführt, sich unausbleiblich fühlbar machen muß, wenn man die thermische Bewegung der emittierenden Teilchen in Betracht zieht, und zwar wegen des bedeutend größeren Wertes, den die Beschleunigung in diesem Falle erreicht.

Zur größeren Klarheit soll die Berechnung Prof. Thirrings hier wiedergegeben werden:

---

[1]) H. Thirring, ZS. f. Phys. **31**, 133—138, 1925.

Wir betrachten, so schreibt er, ein leuchtendes Atom, das eine beschleunigte Bewegung in der Richtung des Visionsradius ausführt. Es emittiere zwischen den Zeitmomenten t und $t + dt$ einen kohärenten Wellenzug. Die Geschwindigkeit des Atoms relativ zum Beobachter habe zur Zeit t den Wert u und zur Zeit $t + dt$ den Wert $u + du$. Bezeichnen wir den Abstand Lichtquelle — Beobachter mit Δ, so sind die Ankunftszeiten von Beginn und Ende des Wellenzuges, T und $T + dT$, nach der ballistischen Hypothese gegeben durch:

$$T = t + \frac{\Delta}{c + u}; \quad T + dT = t + dt + \frac{\Delta}{c + u + du}.$$

Aus diesen Gleichungen erhält Prof. Thirring, indem er Δ als sehr groß gegenüber $u\,dt$ voraussetzt, und unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung:

$$dT = dt - \frac{\Delta\, du}{c^2}.$$

Dies vorausgesetzt, erkennt Prof. Thirring unter Berücksichtigung der Kleinheit der Kohärenzzeit dt an, daß das Glied $\frac{\Delta}{c^2} du$ bei den Bewegungen der „Doppelsterne" vernachlässigt werden kann, d. h. er erkennt (im Gegensatz zu der Ansicht Prof. de Sitters und in Übereinstimmung mit der meinigen) an, daß der Dopplereffekt der „Doppelsterne" infolge dieses neuen Gliedes, das die ballistische Hypothese einführt, keinerlei Anomalie aufweisen muß. Auf Grund der Überlegung aber, daß die thermische Bewegung des emittierenden Atoms infolge der Zusammenstöße viel viel größeren Geschwindigkeitsänderungen unterworfen ist, sieht er das Vorkommen von außerordentlichen, praktisch unannehmbaren Linienverschiebungen voraus.

Indem er in der Tat das Resultat der Berechnung auf ein „emittierendes Atom" auf der Sonne anwendet (d. h. für Δ die Entfernung Erde -Sonne setzt), zeigt er, daß ein im Moment des Zusammenstoßes emittierter sichtbarer Wellenzug beim irdischen Beobachter überschlagen (d. h. mit dem Hinterende voraus und mit dem Vorderende hinterher) und mit einer Wellenlänge von einigen Zentimetern anlangen muß, und kommt dann zu folgendem Schluß:

„Die ballistische Hypothese wird also in ihrer konsequenten Fassung allein schon durch die Tatsache widerlegt, daß die Sonnenstrahlung ein sichtbares Spektrum mit scharfen Spektrallinien besitzt."

Ich will hier nicht die von mir an anderer Stelle[1]) zur Revision und Präzisierung der Berechnungsgrundlagen des Dopplereffektes auf dem Boden der ballistischen Hypothese entwickelten Argumente wiederholen. Ich beschränke mich auf die Bemerkung, daß der „kohärente Wellenzug", den er betrachtet, infolge der Hypothese seine Kohärenz und somit den Wert und die Bedeutung, die Prof. Thirring vorschweben, verliert. Bewiesen wird dies durch das von ihm gefundene Resultat selbst: daß die von ihm angenommene Oszillationsgruppe während der Fortpflanzung tiefgehend gestört wird, weil die verschiedenen Elemente zeitlich und räumlich einen verschiedenen Abstand bekommen, sich überlagern und überschlagen. Aber von alle dem abgesehen, muß hier entschieden behauptet werden, daß diese Schlußfolgerungen Thirrings, selbst angenommen, daß sie undiskutierbar seien, die Grundlagen der „ballistischen Theorie des Lichtes" nicht im geringsten erschüttern.

Es ist allgemein bekannt, daß die Kenntnisse, zu denen wir über den Emissionsmechanismus gelangt sind, uns gestatten, ihn uns als unabhängig von dem Stoße des emittierenden Atoms gegen irgend ein Hindernis vorzustellen. Während daher nichts es uns verwehren kann, zu denken, daß ein Atom in demselben Augenblick emittiert, in dem es einen thermischen Zusammenstoß erleidet, so werden wir in gleicher Weise durch nichts zu der Auffassung ermächtigt, daß alle Atome nur in dem Augenblick des Zusammenpralles emittieren können und müssen. Bei der unermeßlich großen Zahl von Atomen, aus denen die Sonne wie jedwede Lichtquelle besteht, wird es also gewiß vorkommen, daß einige in dem Moment des Zusammenpralles selbst emittieren; da aber die Atome im Moment des Zusammenstoßes Geschwindigkeiten nach allen Richtungen besitzen, so wird nur ein kleiner Bruchteil dieser Zahl wenig gegen den Visionsradius r geneigte Geschwindigkeiten haben, um zu für die Hervorbringung des von Thirring geforderten Effektes genügend starken Komponenten $\left(\frac{d u_3}{dt}\right)$ Anlaß zu geben. Und all dies führt — wenn man immer bei der eigenen Berechnung Thirrings verbleibt — zu keinem anderen konsequenten Resultat als dem folgenden: daß ein kleiner Bruchteil des von einer — auch als vollkommen monochromatisch vorausgesetzten — Lichtquelle emittierten Lichtes sich dem in geeigneter Entfernung stehenden Beobachter unter allen möglichen Frequenzen darbieten

[1]) Astron. Nachr. **222**, Sept. 1924, Nr. 5319.

muß. Diese Schlußfolgerung ist denn doch grundverschieden von der Thirrings auf Grund der Betrachtung nur eines zusammenstoßenden Atoms! Sie ist derart, daß sie uns über die Möglichkeit, die wir haben, scharfe Linien im Sonnenspektrum zu beobachten — und die meine Theorie ganz und gar nicht beeinträchtigt —, mehr als unbesorgt läßt; nicht genug, sondern sie ist auch derart, daß sie uns eine weite Möglichkeit zur Annahme des Vorkommens von Linienspektren irdischen und himmlischen Ursprungs läßt. Denn alles, was sie uns Neues bringt, ist folgendes: Die Notwendigkeit der Annahme, daß, wenn die Entfernung der Lichtquelle vom Beobachter oder aber die $\frac{du}{dt}$ über die Maßen groß sind — wie diejenigen, die unter gewissen Verhältnissen bei den thermischen Zusammenstößen auftreten können —, das Linienspektrum von einem mehr oder weniger intensiven kontinuierlichen Spektraluntergrund begleitet sein muß.

Ob diese Schlußfolgerung durch die einfachste und unmittelbarste Spektraluntersuchung widerlegt oder vielmehr bestätigt, glänzend bestätigt wird, wird ein jeder beurteilen können!

Aus dem Einwand physikalischer Natur geht also das ballistische Prinzip gestärkt hervor. Untersuchen wir nun den Einwand astronomischer Natur.

Danach würde nicht das ballistische Prinzip, sondern seine Anwendung auf die Theorie der „veränderlichen Sterne“ durch das gegenwärtig vorliegende astronomische Material „schlagend“ widerlegt! Zur Stütze dieser seiner Behauptung führt Prof. Thirring einige im „Third Catalogue of Spectroscopic Binary Stars“ von Lick[1]) enthaltene Resultate an. Es würde sich um mehrere Doppelsterne handeln, für die, obwohl sie veränderliche sind, das Produkt $Kb > 1$, für einige sogar etwas größer als 10 ist, während meine Theorie voraussieht, daß jenes Produkt der Beschränkung

$$0{,}02 < Kb < 5$$

genügen und $1/2\pi$ nahe liegen muß, wenn die Veränderungsamplitude sehr groß ist.

Selbstverständlich habe ich mir diesen neueren Katalog verschafft, doch habe ich darin nicht jene Elemente gefunden, die es Prof. Thirring erlaubten, von einer „schlagenden“ Widerlegung zu sprechen.

---

[1]) Lick Obs. Bull., Nr. 355.

Zunächst bemerke ich, daß die fünf Sterne, die er bespricht (R. Z. Cass.; W. W. Aur.; S. Ant.; W. U. Ma.; u. Herc.), vom Algoltyp sind, d. h. veränderliche von diskontinuierlichem Typus, für die die Erklärung der Eklipse entwickelt worden ist, eine Erklärung, die, wie ich in meiner Erwiderung auf eine kürzliche Kritik des Herrn Salet[1]) klar ausgesprochen habe, meine Theorie nicht ausschalten will und kann. Und in dieser meiner Schrift habe ich klargelegt, daß das Phänomen der Eklipse von der ballistischen Hypothese unabhängig bleibt und somit vollständig frei von jeder Bedingung in bezug auf den Wert von Kb ist, und deshalb auch von jedem Gebundensein an die Bahngeschwindigkeit.

Das Auftreten der Erscheinung der „Veränderlichkeit" in den angeführten Beispielen beweist also nichts gegen die ballistische Hypothese.

Zu untersuchen bleibt das Verhalten der Spektrallinien in bezug auf ihren Verbreiterungszustand und ihre Bewegung. In dieser Hinsicht aber genügt es mir, die Aufmerksamkeit der Physiker auf ein äußerst prekäres und doch wesentliches, bei den Berechnungen der zahlenmäßigen Werte von Kb vorherrschendes Element zu lenken: die Sternparallaxe, aus der der Wert von Δ und somit von K

$$\left(K = \frac{\text{Fortpflanzungszeit der Strahlen}}{\text{Rotationsperiode des Sternes}}\right)$$

abgeleitet werden muß.

Der oben erwähnte Katalog von Lick enthält keinerlei Angaben über dies überaus wesentliche Element, und Prof. Thirring hat es unterlassen, die Quellen anzuführen, aus denen er seine Zahlen geschöpft hat, die ich hier aufführen will:

Sterne	R. Z. Cass.	W. W. Aur.	S. Ant.	W. U. Ma.	u. Herc.
Parallaxe	0,029″	0,012″	0,07″	0,010″	— 0,023″

Ich habe deshalb gesucht, sie meinerseits nachzukontrollieren, und es gelang mir, die für W. U. Ma. angegebene Parallaxe in einer Sammlung von astronomischen Daten über radiale Geschwindigkeiten[2]) zu finden. Während aber diese einfache Transkription wirklich gar nichts besagt, erweist sich das Studium irgend einer guten Arbeit über neuere Parallaxemessungen als sehr lehrreich.

[1]) C. R. **180**, 1925, Nr. 9.

[2]) First Catal. of rad. veloc. by J. Voûte — Bosscha Sternw. Lemgang (Java).

Die Veröffentlichung, welche ich in der Hand hatte, ist eine schöne Arbeit der Yerkes-Sternwarte und „Stellar parallaxes derived from photographs made with the forty-inch refractor“ [1]) betitelt. Es handelt sich also um Messungen nach der besten Methode und mit einem der besten Instrumente der Welt!

In dieser Arbeit habe ich nur die auf W. U. Ma. bezüglichen Messungen finden können. Das Resultat derselben wird folgendermaßen gegeben:

$$\pi = 0{,}008'' \pm 0{,}010'',$$

d. h. ein Wert von 8 Tausendsteln einer Bogensekunde [2]), behaftet mit einem wahrscheinlichen Fehler, der größer ist als der gemessene Wert!!!

Und man möge nicht glauben, daß dies ein Ausnahmefall sei, da die anderen aufgeführten Messungen in allem analog sind.

Nur um den Nichtfachmann über die Schwierigkeiten und die Unsicherheit aufzuklären, die auf diesem Gebiet der Messungen herrschen, nehme ich aus der betreffenden Arbeit die Resultate herüber, die nach den verschiedenen Methoden für die Parallaxe des Sternes von Argelander-Oeltzen gefunden wurden:

Parallaxe	Wahrscheinliche Fehler	Beobachter
0,247″	0,021″	Krueger
0,111″	0,027″	Schweizer-Socoloff
0,191″	0,030″	„ „
0,147″	0,020″	„ „
0,22″	0,050″	Flint
0,35″	0,051″	„
0,269″	0,012″	Davidson
0,217″	0,006″	Lic und van Biesbroeck

Es ist fast überflüssig, den Leser auf den Grund der Wahl dieses Beispiels: die Größenordnung der Zahlen der ersten Spalte, die das Zehnfache und mehr der größten der von Prof. Thirring gegebenen Parallaxen beträgt, und auf die Abweichungen zwischen den einzelnen Werten aufmerksam zu machen, die um so viel größer als die in der zweiten Spalte verzeichneten wahrscheinlichen Fehler sind!!

Sich zur Abgabe eines endgültigen Urteils über die Annehmbarkeit einer Theorie auf Messungen dieser Art stützen

[1]) Public. of the Yerkes Obs., vol. IV, part I, Nov. 1917.

[2]) Es ist gut, sich gegenwärtig zu halten, daß in der von mir geprüften Arbeit der Yerkes-Sternwarte jedem Intervall der Skale von $^1/_4$ mm ein Winkel von 2,66″, d. h. 1 μ ein Winkel von 0,0106″ entspricht.

zu wollen, erscheint mir nun sehr gewagt, wenn man bedenkt, daß dieses Urteil gegen ein höchst einfaches und höchst festes Gebäude anstößt, in dem die vielfältigen (photometrischen, spektroskopischen, statistischen), an Tausenden von Sternen beobachteten Tatsachen zum erstenmal Ordnung und Licht gefunden haben; gegen eine Gebäude, das kaum erstanden, das Glück der glänzendsten Bestätigung in der Entdeckung eines Begleiters und der periodischen Bewegung der Spektrallinien von Mira Ceti gehabt hat!

Ich schließe, nicht ohne noch einen Augenblick auf diese angebliche Möglichkeit einer quantitativen Nachprüfung einzugehen. Sie wird, aber nur in wenigen Fällen, für die Sterne mit großer Parallaxe und nach einer langen und vollständigen Reihe eigens angestellter Beobachtungen geschehen können. Die ungeheuere Unsicherheit, die bei den Messungen der Parallaxen herrscht, verschwindet in der Tat nicht bei denjenigen der Geschwindigkeiten, wo bis vor wenigen Monaten hervorragende Beobachter die Anwesenheit von größeren periodischen Änderungen der Geschwindigkeit von Mira ausschlossen, und wirft sogar einen Schatten auf die leichtesten und unmittelbarsten Messungen: diejenigen der Periode des Lichtwechsels. Im Hinblick auf diese bestanden noch bis vor kurzem Meinungsverschiedenheiten gerade in bezug auf die Sterne S. Ant. und W. U. Ma.[1]), auf die sich Prof. Thirring so sehr stützt.

Phys. Inst. der Universität Palermo, April 1925.

---

[1]) In dem meisterhaften Werk von Müller und Hartwig: Geschichte und Literatur des Lichtwechsels, finden sich für die Perioden dieser Sterne von den im Katalog von Lick verzeichneten abweichende Werte.

Über den Ursprung des Johnsen-Rahbek-Effekts.

Von **Albino Antinori** in Turin.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1925.)

§ 1. Man betrachte die folgende Anordnung: Eine metallische Scheibe *M* (siehe Fig. 1), z. B. aus Messing, ist auf der unteren ebenen Fläche sorgfältig plan geschliffen und poliert; dieser steht gegenüber die gleichfalls ebene und polierte Oberfläche eines Halbleiters *H* (Lithographenstein, Schiefer); *L* ist eine Kupferplatte, die an *H* mittels eines leitenden Kittes befestigt ist.

Wird an diese Platten (*M* und *L*) eine Gleichspannung *V* angelegt, so äußert sich eine Anziehungskraft zwischen *M* und *H*. In dieser Anziehung besteht der sogenannte Johnsen-Rahbek-Effekt[1]).

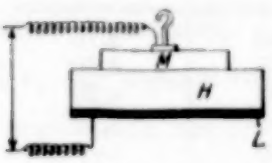


Fig. 1.

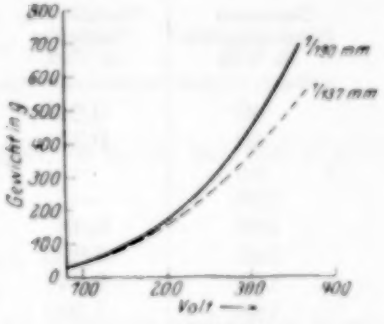


Fig. 2.

Bekanntlich liegt fast der ganze Potentialabfall in der Luftschicht zwischen *M* und *H*. Die angenäherte Beziehung zwischen der Anziehungskraft *F* und der angelegten Spannung *V* ist nach den Versuchen von Rottgardt[2]):

$$F = k \cdot V^4, \tag{1}$$

wo *k* eine Konstante, die von der Größe der Fläche und, natürlich, von den gewählten Einheiten abhängt. Die in der Fig. 2 ausgezogene Kurve entspricht der Gleichung (1).

---

[1]) Rottgardt, ZS. f. techn. Phys. **2**, 315, 1921. A. Johnsen and K. Rahbek, Journ. Inst. Electr. Eng. **61**, 713, 1923.

[2]) Rottgardt, a. a. O.

Es lag nahe, diese Anziehung durch die bekannte Anziehungskraft zwischen den Belegungen eines Kondensators zu erklären. Aber die Anziehung ist durch

$$F = k' . V^2 \qquad (2)$$

gegeben, und diese Formel (2) ist mit der Formel (1) nicht im Einklang. Die Feststellung und die Erörterung dieses Unterschiedes bildet den Inhalt der vorliegenden Arbeit.

§ 2. Über die Beziehung zwischen der Anziehungskaft und der Spannung. Die wirkliche Potentialdifferenz zwischen den Belegungen ist wegen des Potentialgefälles im Halbleiter etwas kleiner als die zwischen L und M angelegte Spannung. Ich konnte mich auch überzeugen, daß in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kramer[1]) das Ohmsche Gesetz für den Halbleiter seine Geltung beibehält; somit konnte man leicht aus dem schwachen Strom, der das System der Fig. 1 während der Versuche durchfließt, das Potentialgefälle in dem Halbleiter bestimmen. Bei meinen Versuchen ergab sich:

Gesamtes Potentialgefälle in Volt	Gefälle im Halbleiter in Volt	Gesamtes Potentialgefälle in Volt	Gefälle im Halbleiter in Volt
40	0,24	240	2,76
60	0,36	260	3,60
80	—	280	4,80
100	—	300	6,72
120	0,48	320	—
140	0,60	340	9,12
160	0,84	360	10,56
180	1,20	380	13,20
200	1,56	400	16,08
220	2,04	—	—

Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit können wir also das Potentialgefälle im Halbleiter vernachlässigen, diesen Halbleiter als vollkommenen Leiter betrachten und die der Messingscheibe gegenüberstehende Fläche als äquipotential annehmen. Das ganze System kann man als einen Kondensator betrachten, dessen Belegungen der Halbleiter und die Messingscheibe bilden, während das Zwischenmedium die Luftschicht ist.

Da die Versuchsergebnisse nicht mit der Beziehung (2) in § 1 übereinstimmen, muß man annehmen, daß entweder das System einem Platten-

[1]) Kramer, ZS. f. Phys. **27**. 74, 1924.

kondensator mit konstantem Abstand der Belegungen nicht äquivalent ist, oder daß die Erscheinung ihren Ursprung nicht nur in der elektrostatischen Anziehung hat.

Die erste Annahme schien dem Verfasser dadurch gerechtfertigt, daß der Abstand r zwischen M und H mit zunehmender Spannung abnimmt. Man bezeichne mit S die Fläche, mit r den Abstand[1]) zwischen den Belegungen und mit V die Spannung. Dann ist die elektrostatische Anziehungskraft F:

$$F = c \cdot \frac{S V^2}{8 \pi \varepsilon . r^2} . \tag{1}$$

c ist eine von den gewählten Einheiten abhängige Konstante; im absoluten elektrostatischen Maßsystem ist $c = 1$.

Im Falle der Versuchsanordnung der Fig. 1 ist es klar, daß die Belegungen M und H mit zunehmender Spannung durch die elektrostatische Anziehung (1) zusammengedrückt werden, und es liegt nahe anzunehmen, daß, wenigstens für nicht zu hohe Spannungen, die Abstandsänderung dem Zuwachs der Anziehungskraft proportional ist (Hookesches Gesetz):

$$-dr = h . dF \tag{2}$$

(h eine positive Konstante).

Es sei r_0 der anfängliche Abstand, d. h., es sei für $F = 0$ $r = r_0$. Dann ergibt sich aus (2):

$$r_0 - r = h . F.$$

Also kann man der Gleichung (1) folgende richtigere Gestalt geben:

$$F = c \cdot \frac{S V^2}{8 \pi . \varepsilon . (r_0 - h F)^2} \tag{3}$$

Da mit zunehmender Kraft und Spannung der Abstand $r = r_0 - h F$ abnimmt, so sieht man leicht, in welcher Weise das Gesetz (3) der experimentellen Tatsache, daß die Kraft schneller als das Quadrat der Spannung wächst, Rechnung tragen kann. Wir können sogar zeigen, daß (3) für einen gewissen Wert von h innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Beobachtung mit den Erfahrungskurven der Fig. 2 übereinstimmt.

---

[1]) Der Abstand r ist als der mittlere Abstand zwischen den entsprechenden Punkten der beiden Belegungen zu betrachten.

In der Tat ergibt sich aus (3) für r der Wert:

$$r = \sqrt{\frac{c \cdot S}{8 \pi \varepsilon}} \frac{V}{\sqrt{F}} = C \cdot \frac{V}{\sqrt{F}} \qquad (4)$$

$\left(C = \sqrt{\frac{c \cdot s}{8 \pi \varepsilon}}\right)$. In den Versuchen von Rottgardt[1]) war $S = 4$ cm^2, $\varepsilon = 1$, also ist $C = 1/23544$. Drückt man V in Volt, F in Gramm, r in Zentimeter aus, so können die Ergebnisse der Rottgardtschen Versuche (die Kurve der Fig. 2) in folgender Tabelle dargestellt werden:

V Volt	F g	r cm	V Volt	F g	r cm
156,6	100	0,0006651	320	500	0,0006078
216	200	0,0006502	341,3	600	0,0005916
260	300	0,0006379	360	700	0,0005776

In der Fig. 3 ist die Beziehung (F, r) graphisch dargestellt; sie ergibt sich als eine gerade Linie.

Dadurch wird (4) bestätigt und die Annahme (2) gerechtfertigt. Der Anfangsabstand ist in der Figur durch den Schnittpunkt der Kurve mit der r-Achse gegeben; er ist gleich:

$$r_0 = 0{,}0006652 \text{ cm}.$$

Der Proportionalitätsfaktor h ist:

$$h = 1{,}4511 \cdot 10^{-7} \text{ cm/g}.$$

Aus diesen Betrachtungen scheint als notwendige Folgerung hervorzugehen, daß der Anziehungseffekt von Johnsen und Rahbek durch die einfache elektrostatische Anziehung zwischen M und H erklärt werden könnte.

Aber eine sorgfältigere Prüfung der Versuchsbedingungen, die zu den durch die Kurve der Fig. 2 dargestellten Ergebnissen führten, gibt uns insofern Anlaß zu Bedenken, als man ja für jede Messung der Kraft die beiden Belegungen M und H trennen mußte und so deshalb äußerst unwahrscheinlich ist, daß in jedem Versuche sich alle Bedingungen identisch

[1]) Rottgardt, a. a. O. Die in Fig. 2 wiedergegebene Kurve wurde aus Messungen der Spannung mit einem Potentiometer und Voltmeter und der Kraft mit einer Wage erhalten. Bei jedem Versuche wurden die beiden Belegungen M und H getrennt. Die in Fig. 2 punktiert gezeichnete Parabel entspricht dem Abstand von 1/137 mm und fällt mit dem ersten Teile der experimentell gefundenen Kurve zusammen. Unter der Annahme (1) würde der Abstand für die Spannung für 360 Volt gleich 1/190 mm sein.

wiederholen. Ferner ergibt sich die Anziehungskraft, wenn man sie während der Trennung der beiden Flächen mißt, als die Summe der elektrostatischen Wirkung und der Adhäsion zwischen M und H, und diese Adhäsion erreicht wegen des minimalen Abstandes der Flächen bedeutende Werte.

Deshalb hielt ich es für nötig das Problem aufs neue zu untersuchen, indem ich die Messung der Anziehungskraft von

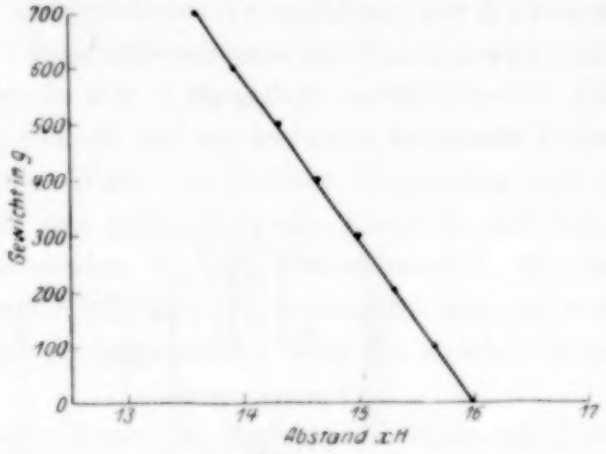


Fig. 3.

M und H nach einer Methode ausführte, die den Abstand zwischen den Belegungen während der Versuche konstant zu halten erlaubte.

§ 3. Die Beziehung zwischen der Anziehungskraft und der Spannung bei konstant gehaltenem Abstand von M und H.

Die Versuchsanordnung ist in der Fig. 4 dargestellt:

C ist eine Schraubenmutter mit drei horizontalen Armen, deren einer in Fig. 4 im Querschnitt angedeutet ist. Die drei Arme tragen drei vertikale Stützen A, die oben durch eine Messingscheibe zusammengehalten werden. In der ausgeschnittenen Mitte dieser Scheibe befindet sich eine plankonvexe Linse L, deren gekrümmte Fläche nach unten gerichtet ist. Die Linse ist mittels der Mikrometerschraube v in vertikaler Richtung verschiebbar. Ein Dreifuß G, der auf der Grundplatte B befestigt ist, trägt eine Kupferplatte Q, die mit der unteren Fläche des Lithographensteines S mittels eines leitenden Kittes verbunden ist. Auf diesem Stein liegt die Messingscheibe M, die anf der oberen Fläche mit einem Messingrohr T verlötet ist. Das Messingrohr trägt einesteils eine horizontale Glasplatte N, die mit der Linse L ein System von Newtonschen Ringen erzeugt, anderenteils ist es mit dem Wagebalken R einer Wage verbunden, die zur Messung der Anziehungskraft dienen soll.

Die Newtonschen Ringe wurden im Natriumlicht U mittels eines mit Mikrometer versehenen Fernrohres Y beobachtet. Sie dienen dazu, die Gleichgewichtslage der Wage anzuzeigen und gleichzeitig die Konstanz des Abstandes zwischen M und S festzustellen. S ist mittels eines feinen

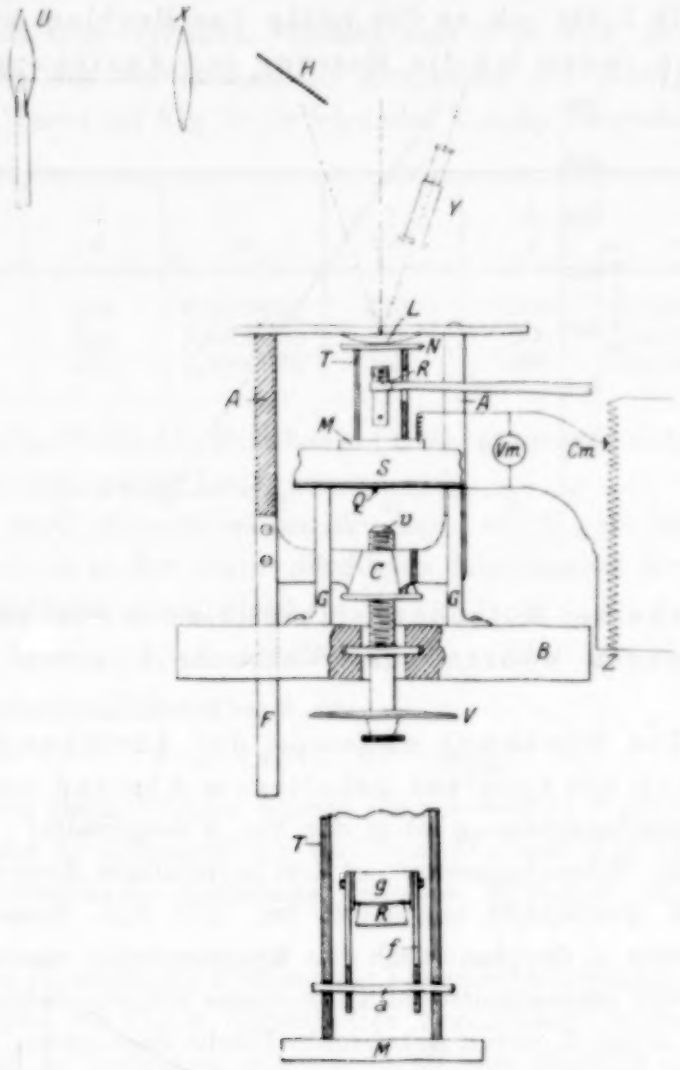


Fig. 4.

Drahtes mit dem festen Ende des Potentiometers Z und M mit dem Gleitkontakt C_m verbunden. Die Spannung mißt man mit dem Voltmeter V_m.

Äquilibriert man das System $M\,T\,N$ mit dem gleichen Gewicht auf der anderen Schale der Wage, von welcher in Fig. 4 nur der Wagearm angedeutet ist, so war es infolge der überaus leichten Beweglichkeit der Ringe unmöglich, Messungen auszuführen; die Ringe befanden sich in

einer Art von labilem Gleichgewicht, und eine minimale zufällige Erschütterung des Fußbodens genügte, sie stark zu verschieben. Das System MTN wog 52 g; verringerte man die Belastung der Wage auf der entgegengesetzten Seite auf 20 g, so war der Übelstand beseitigt.

Die Messung der Kraft für verschiedene Spannungen geschah in folgender Weise: Man belastete die in Fig. 4 nicht gezeichnete Schale der Wage über 20 g hinaus mit einem gewissen Zusatzgewicht und beobachtete die entsprechende Verschiebung der Newtonschen Ringe mit dem Fernrohr Y; dann entfernte man das Zusatzgewicht und beobachtete, ob die Ringe wieder in ihre Anfangslage zurückkehrten; diese Beobachtung wiederholte man vielmal, und nur wenn sich konstante Verhältnissee zeigten, belastete man die Wage für weitere Messungen mit diesem Gewicht. Dann veränderte man unter dauernder Kontrolle mit dem Fernrohr Y die Stelle des Gleitkontakts C_m des Potentiometers, bis die Ringe in ihre Anfangslagen zurückkehrten; gleichzeitig las man an dem Voltmeter den der Mehrbelastung entsprechenden Wert der zwishen Q und M angelegten Spannung ab.

Einige dieser Messungen sind in der folgenden Tabelle, die zu der graphischen Darstellung in Fig. 5 diente wiedergegeben.

Der Abstand zwischen den Oberflächen der Messingscheibe und des Halbleiters ist unbekannt; im allgemeinen verändert er sich von einer Kurve zur anderen; aber für alle Punkte einer Kurve ist der Abstand mit der Genauigkeit von 1/15 der Wellenlänge des Na-Lichtes konstant.

Man konnte erwarten, daß bei konstantem Abstande die Anziehungskraft wie in einem Plattenkondensator mit dem Quadrat der Spannung zunehmen sollte. Statt dessen ergibt sich aus der Kurvendarstellung in Fig. 5, daß die Kraft zwischen S und M langsamer als das Quadrat der angelegten Spannung wächst; einige Kurven, wie 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 13, wenden ihre sehr wenig konkave Seite nach unten. Wenn man auf Grund der in Fig. 5 dargestellten Beobachtungen auf eine einfache Beziehnng zwischen V und F schließen könnte, so könnte das nur eine lineare sein.

Die Kurven 8, 10, 12 wenden wohl ihre konkave Seite nach oben, aber auch für diese kann man sich leicht überzeugen, daß das parabolische Gesetz nicht gültig ist.

Alle Kurven der Fig 5 müssen durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems gehen. Die Messungen waren aber meistens nur bis zu 10 g und in einigen Fällen bis zu 5 g fortgeführt, weil für kleinere

Zusatzbelastung g	Volt	Zusatzbelastung g	Volt	Zusatzbelastung g	Volt
1. 20	70	2. 20	48	3. 20	52
40	122	40	85	40	98
60	240	60	150	60	156
80	441	80	245	—	—
4. 20	45	5. 10	36	6. 20	42
40	63	20	54	70	162
50	79,5	40	106	120	350
70	150	60	162	—	—
—	—	80	264	—	—
—	—	100	390	—	—
7. 10	25	9. 10	42	10. 10	72
20	50	20	70	20	99
30	85	30	82	30	129
—	—	40	152	50	174
8. 10	71	60	246	70	204
20	122	80	350	90	240
40	196	—	—	110	285
—	—	—	—	150	360
11. 10	111	12. 5	16	13. 5	26
20	184,5	15	28,5	10	45,5
40	336	25	42,5	20	85
50	450	45	62	30	130
—	—	65	86	—	—

Werte der Mehrbelastung die Newtonschen Ringe zu wenig empfindlich waren. Man kann also keinen Schluß auf die Gestalt der Kurve in der Nähe des Anfangspunktes ziehen; wie aber diese auch sein mag, es bleibt die Tatsache bestehen, daß die Punkte nicht auf einer Parabel liegen können.

Der Widerspruch zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Erwartung kann nicht durch die Kontaktbedingungen erklärt werden; in der Tat fand bei diesen Versuchen keine Trennung der beiden Oberflächen statt, und daher muß man die Kontaktbedingungen als unverändert betrachten. Der Widerspruch kann auch nicht der Adhäsion zugeschrieben werden, da diese nur von dem Abstande abhängt und daher bei den Versuchen nur eine und dieselbe additive Konstante für alle F verursachen kann. Die Form der Kurven $F = F(V)$ kann dadurch nicht modifiziert werden.

Auch die Differenz zwischen den durch das Voltmeter angegebenen Werten von V und dem wirklichen Potentialabfall zwischen S und M kann nicht die obige Divergenz erklären. Da, wie wir es in § 2 gesehen haben, diese Differenz höchstens 4 Proz. erreicht, hat sie keinen merklichen Einfluß auf die Form der Kurven.

Da die elektrostatische Anziehung immer berücksichtigt ist, so muß man schließen, daß entweder das Thomsonsche Gesetz (1) nicht mehr gültig ist, wenn der Abstand der Belegungen des Plattenkondensators

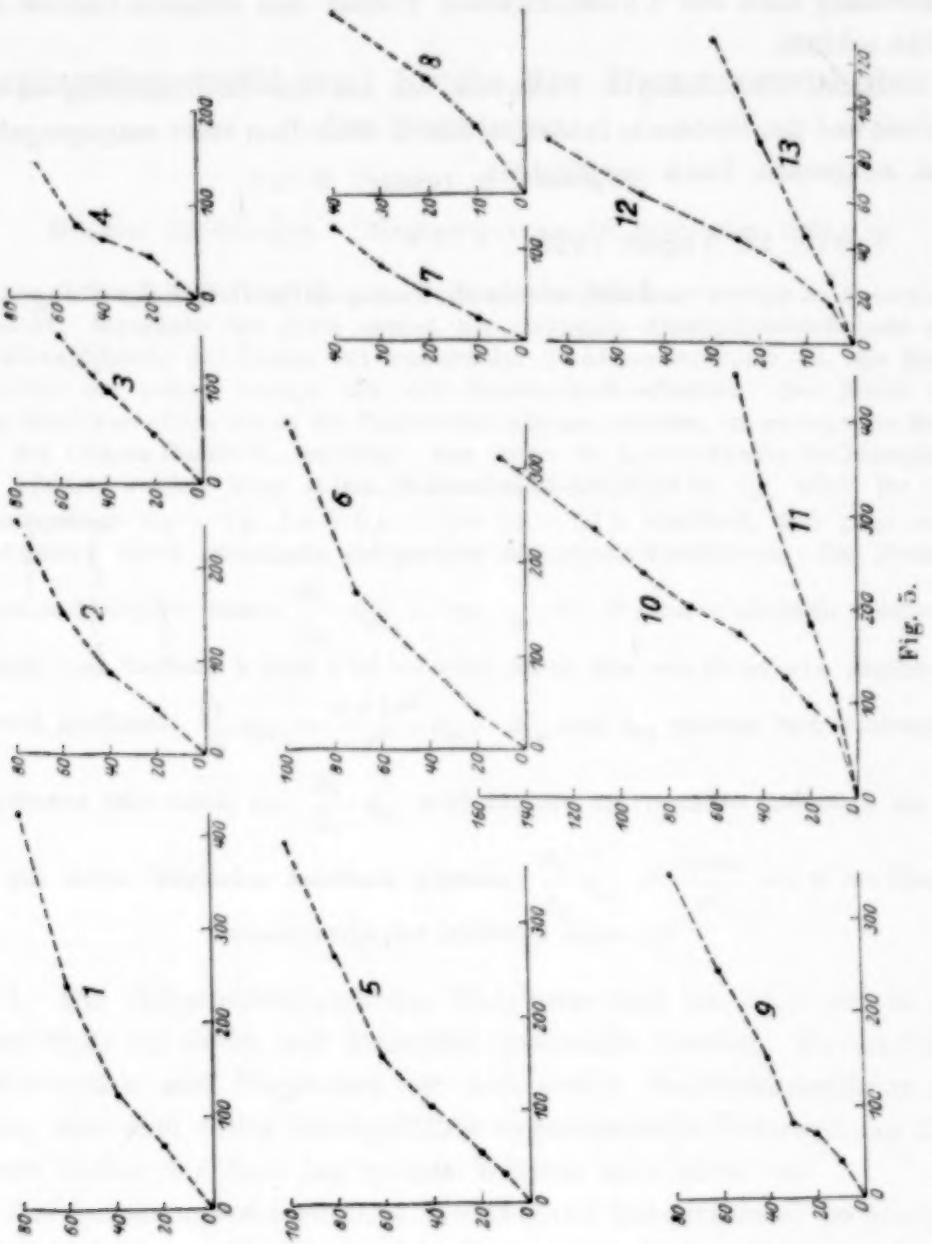


Fig. 5.

äußerst klein wird, oder daß eine Kraft von anderer Art vorhanden ist, die mit der elektrostatischen Anziehung den Johnsen-Rahbek-Effekt verursacht.

§ 4. Zusammenfassung. Während es in der ersten Zeit (§ 2) möglich zu sein schien, die Ergebnisse der Versuche von Rottgardt mit der Thomsonschen Formel (1) in Einklang zu bringen, unter der

einzigen Annahme, daß der Abstand Metall-Halbleiter in diesen Versuchen nicht konstant sei, führten spätere direkte Versuche mit konstant gehaltenem Abstand der Belegungen zu dem Schluß, daß allein die elektrostatische Anziehung nach der Thomsonschen Formel den Johnsen-Rahbek-Effekt nicht erklärt.

Herrn Prof. Eligio Perucca bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das fördernde Interesse, das er derselben stets entgegengebracht hat, zu großem Dank verpflichtet.

Turin, 14. August 1925.

Laboratorio di Fisica della R. Scuola d' Ingegneria.

Maximalintensität und Breite der Hauptserienlinien des Natriums.

Von **B. Trumpy** in Trondhjem.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1925.)

Die Intensität und Breite der Hauptserienlinien des Natriums wurden in Absorption untersucht. Innerhalb der Serie nimmt der maximale Absorptionskoeffizient und die Halbwertsbreite der Linien mit wachsender Gliednummer rasch ab, die Halbwertsbreite ein wenig rascher als der Absorptionskoeffizient. Die Breite der Linien wird wesentlich durch die Natriumdampfkonzentration, in geringerem Maße durch den totalen Gasdruck, bestimmt, was durch die Lorentzsche Stoßdämpfung nicht erklärt werden kann. Der Wahrscheinlichkeitsfaktor b_{ik} wird für die Quantensprünge $1s-4p$, $1s-5p\ldots$ bis $1s-13p$ ermittelt, und zwar nach Füchtbauer durch graphische Integration der Absorptionskurven. Das Produkt Gewicht $\times$ Zerfallskonstante $\frac{g_k}{g_i}\cdot a_{ki}$ — wo a_{ki} die Wahrscheinlichkeit spontaner Rückkehr vom Zustand k nach i ist — wird durch den von Einstein gegebenen Ausdruck bestimmt: $\frac{g_k}{g_i}a_{ki}=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}b_{ik}$. a_{ki} und b_{ik} nehmen mit wachsender Gliednummer sehr rasch ab. $\frac{g_k}{g_i}\cdot a_{ki}$ wird für die untersuchten Linien (3 bis 12) ganz gut durch folgenden Ausdruck gegeben: $\frac{g_k}{g_i}a_{ki}=\frac{\text{const}}{n^3}$, wo n die Hauptquantenzahl der größeren Bahn ist.

1. Die Hauptserienlinien des Natriums sind bis jetzt nur in geringem Maße auf Breite und Intensität untersucht worden. Bevan[1]) hat die Absorption und Dispersion der drei ersten Natriumserienlinien gemessen, aber eine völlig durchgeführte experimentelle Untersuchung über mehrere Linien der Serie lag meines Wissens noch nicht vor.

Auf Anregung von Prof. Dr. J. Holtsmark habe ich daher im hiesigen Institut auf diesem Gebiete einige Untersuchungen ausgeführt, und im folgenden soll eine kurze Mitteilung über die gewonnenen Resultate gegeben werden. In einer späteren Abhandlung ist beabsichtigt, die Tatsachen in Verbindung mit neugewonnenen Resultaten mehr ausführlich zu besprechen.

[1]) P. V. Bevan, Proc. Roy. Soc. **84**, 209, 1910; **85**, 58, 1911.

Die Untersuchungen umfassen die Linien 3 bis 12 in der Hauptserie des Natriums in Absorption, und zwar ist der maximale Absorptionskoeffizient $(n\varkappa)_m$ und die Halbbreite $2\nu'$ unter verschiedenen Versuchsbedingungen bestimmt worden.

2. Methode. Als kontinuierliche ultraviolette Lichtquelle wurde teils ein Cadmium- und teils ein Magnesiumfunke verwendet, der mittels eines großen Transformators erzeugt wurde und daher einen guten kontinuierlichen Grund gab. Der absorbierende Natriumdampf befand sich in einem eisernen Absorptionsrohr, das als wesentlichster Widerstand im Sekundärkreise eines kleinen Transformators eingeführt worden war und in dieser Weise geheizt werden konnte.

Zur Analyse der Spektrallinien kam nur die photographische Photometrierung in Betracht, und zwar wurde die von Füchtbauer, Hoffmann und Joos[1])[2]) ausgearbeitete Methode benutzt. Die Registrierkurve des Mikrophotometers wurde mit Hilfe der Intensitätsmarken auf Intensitätskurven umgerechnet und daraus $(n\varkappa)_m$, der maximale Absorptionskoeffizient und die Halbwertsbreite ermittelt.

Bekanntlich ist $(n\varkappa)_m$ durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$(n\varkappa)_m = \frac{\lambda}{4\pi l} \cdot \ln \frac{J_0}{J_m},$$

wo λ die Wellenlänge, l die Länge der absorbierenden Schicht, J_0 die Intensität in unmittelbarer Nähe der Linie und J_m die Intensität in der Mitte derselben ist. Die Halbwertsbreite der Linie wird definiert als die Breite der Linie an der Stelle, wo $(n\varkappa)_m$ auf die Hälfte des Maximalwertes gesunken ist.

Da die Versuche in der Absicht angefangen wurden, die verhältnismäßige Variation von $(n\varkappa)_m$ und $2\nu'$ mit wachsender Gliednummer zu bestimmen, so wurde der Länge der absorbierenden Schicht bei den Versuchen kein konstanter, mit hinreichender Genauigkeit meßbarer Wert gegeben. Wir sind deshalb vorläufig nur imstande, den Absolutwert von $(n\varkappa)_m$ der Größenordnung nach anzugeben, die Versuche geben aber das richtige Verhältnis zwischen den maximalen Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Linien.

Der Einfluß der endlichen Breite des Spaltbildes auf die Intensitätsverteilung der gemessenen Linien wurde durch die von Voigt[3]) angegebene Formel ermittelt.

---

[1]) Chr. Füchtbauer und Hoffmann, Ann. d. Phys. **43**, 97, 1914.
[2]) Chr. Füchtbauer und G. Joos, Phys. ZS. **23**, 73, 1922.
[3]) W. Voigt, Phys. ZS. **14**, 378, 1913.

J ist die gesuchte Intensität bei unendlich schmalem Spaltbild, W die auf der Stelle x gemessene Intensität, und 2δ die Breite des Spaltbildes, dann ist:

$$J = W - \frac{1}{6}\delta^2 \frac{d^2 W}{dx^2}.$$

Die Krümmung der Kurve W kann mit Hilfe der Photometerkurven bestimmt und die Korrektion für jeden Fall so berechnet werden, eine Korrektion, die nur für die höheren schmäleren Gliednummern eine Rolle spielt.

In weiteren Versuchen ist beabsichtigt, die Absolutwerte von $(n\varkappa)_m$ für die Hauptserienlinien des Natriums und Kaliums zu bestimmen.

3. Resultate. a) Der maximale Absorptionskoeffizient. Die folgende Tabelle gibt die gefundenen Werte von $(n\varkappa)_m$ für einen ausgewählten Versuch wieder (Spalte 2):

Tabelle 1.

Linie	$(n\varkappa)_m$	$2\nu'$.	$c_1 \cdot b_{ik}$	$c_2 \frac{g_k}{g_i} a_{ki}$
$1s - 4p$	$8{,}55 \cdot 10^{-7}$	$9{,}83 \cdot 10^{11}$	10	10
$1s - 5p$	7,30	5,52	4,80	5,78
$1s - 6p$	6,15	3,97	2,89	3,84
$1s - 7p$	5,13	2,98	1,81	2,54
$1s - 8p$	4,25	2,37	1,19	1,75
$1s - 9p$	3,62	2,00	0,85	1,28
$1s - 10p$	3,12	1,75	0,63	0,97
$1s - 11p$	2,77	1,58	0,51	0,79
$1s - 12p$	2,52	1,43	0,41	0,64
$1s - 13p$	2,30	1,36	0,35	0,55

Es ist jedoch zu bemerken, daß wegen der Unmöglichkeit, die Länge der Absorptionsschicht genau auszumessen, die Absolutwerte in der Tabelle nicht korrekt sind. Die rasche Abnahme der $(n\varkappa)_m$-Werte ist zu bemerken, von Linie Nr. 3 bis zur Linie Nr. 12 sinkt der maximale Absorptionskoeffizient bis zu einem Viertel seines Wertes und ist innerhalb dieser Grenzen nahezu umgekehrt proportional der Termnummer m.

Fig. 1 gibt graphisch den Gang der $(n\varkappa)_m$-Werte mit wachsender Gliednummer für drei verschiedene Versuche wieder. Längs der Abszisse ist die Gliednummer und längs der Ordinate der maximale Absorptionskoeffizient aufgetragen.

b) Die Halbbreite. Es gibt bis jetzt nur wenige Versuche über die Variation der Breite der Serienlinien mit wachsender Gliednummer. Füchtbauer und Bartels[1]) untersuchten die Linien $1s - 3p$ und

[1]) Chr. Füchtbauer und H. Bartels, ZS. f. Phys. **4**, 337. 1921.

$1s - 5p$ der Hauptserie des Cäsiums und fanden, daß die Breite des höheren Seriengliedes die des kleineren Gliedes weit überwog. Hiernach meinten sie schließen zu können, daß die Breite der Serienlinien mit der Gliednummer stark wächst, eine Tatsache, die im Widerspruch mit unseren Resultaten wäre. Man kann jedoch keine allgemeine Regel über die Variation der Breite verschiedener Serienlinien mit wachsender Gliednummer aufstellen, ohne die vielfachen Ursachen der Breite der Spektrallinien in Verbindung mit den jeweiligen Versuchsbedingungen in Betracht zu ziehen.

In Fällen, wo die intermolekulare elektrische Verbreiterung der Linien eine ausschlaggebende Rolle spielt, wo also die Linien einen großen Starkeffekt zeigen und die Versuchsbedingungen die Bildung beträchtlicher intermolekularer elektrischer Felder veranlassen, kann man eine Zunahme der Breite der Serienlinien mit wachsender Gliednummer erwarten [1]).

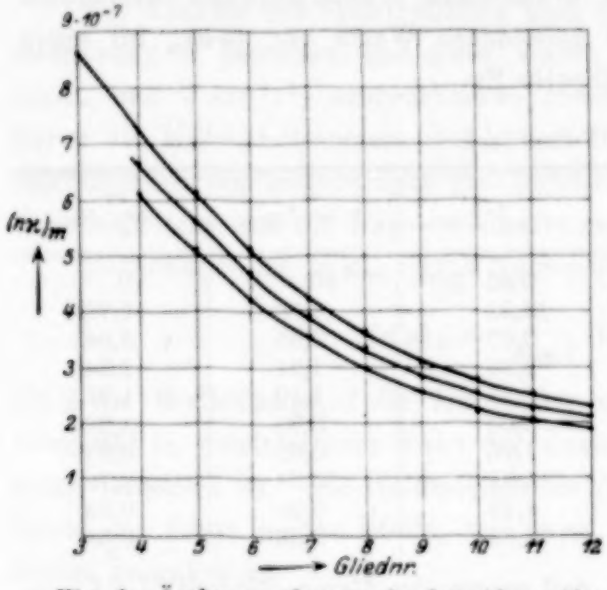


Fig. 1. Änderung des maximalen Absorptionskoeffizienten mit wachsender Gliednummer.

In Fällen aber, wo die Verbreiterung der Linien durch die Lorentzsche Stoßdämpfung bestimmt wird, muß man eine abnehmende Breite der Serienlinien mit wachsender Gliednummer erwarten. Nach Bohr, Kramers und Slater [2]) ist nämlich diejenige Stoßzahl für die Lorentzbreite maßgebend, welche die Zusammenstöße des bei der Emission und Absorption wirksamen Elektrons in seiner stationären Anfangs- und Endbahn mit den Gasmolekülen angibt. Da die Geschwindigkeit des Elektrons mit wachsender Quantenzahl abnimmt, muß man hiernach eine mit der Gliednummer abnehmende Lorentzbreite erwarten, weil die Zahl der Zusammenstöße pro Sekunde abnimmt. Eine solche rasche Abnahme der Breite mit wachsender Gliednummer haben wir auch gemessen — obwohl auch eine andere wenig

[1]) J. Holtsmark und B. Trumpy, ebenda **31**, 803, 1925.
[2]) N. Bohr, H. Kramers und J. Slater, ebenda **24**, 69, 1924.

bekannte Ursache der Linienbreite hier ausschlaggebend ist. Fig. 2 gibt die Resultate in graphischer Darstellung für drei verschiedene Versuche wieder.

Die Versuche 2 und 3 sind mit demselben Gesamtdruck und bei derselben Temperatur ausgeführt. Wenn die Breite einer und derselben Linie in den zwei Fällen dennoch verschieden ausfällt, und zwar so, daß die Breite bei Versuch 2 größer ist als bei Versuch 3, rührt dies daher, daß die Natriumdampfkonzentration im ersteren Falle absichtlich ein wenig größer als im letzteren gemacht wurde. Diese Tatsache, die durch mehrere Versuche gestützt wird, zeigt, daß die Breite der Linien nicht nur durch Gesamtdruck und Temperatur des Gases bestimmt wird, sondern daß die Natriumdampfkonzentration eine ausschlaggebende Rolle spielt, was offenbar nicht durch die Lorentzsche Stoßdämpfung erklärt werden kann. Nach klassischer Auffassung kann diese Tatsache, wie Herr Holtsmark in einer folgenden Mitteilung zeigen wird, durch die Annahme erklärt werden, daß die Resonatoren nicht frei schwingen, sondern daß sie miteinander gekoppelt sind. In dieser Verbindung ist der gesetzmäßige Zusammenhang zwischen $(n\varkappa)_m$ und $2\nu'$, der aus Fig. 3 klar hervorgeht, von bedeutendem Interesse. Längs der Abszisse ist $2\nu\nu'$, das Produkt von Breite und Schwingungszahl, und längs der Ordinate ist der maximale Absorptionskoeffizient $(n\varkappa)_m$

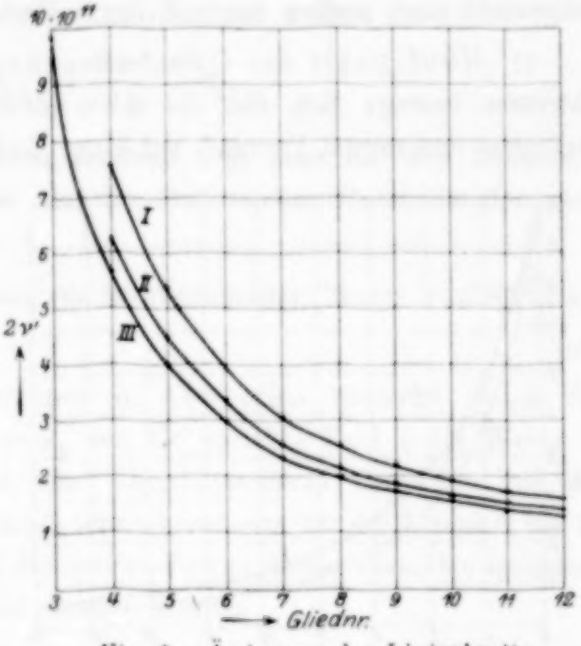


Fig. 2. Änderung der Linienbreite mit wachsender Gliednummer.

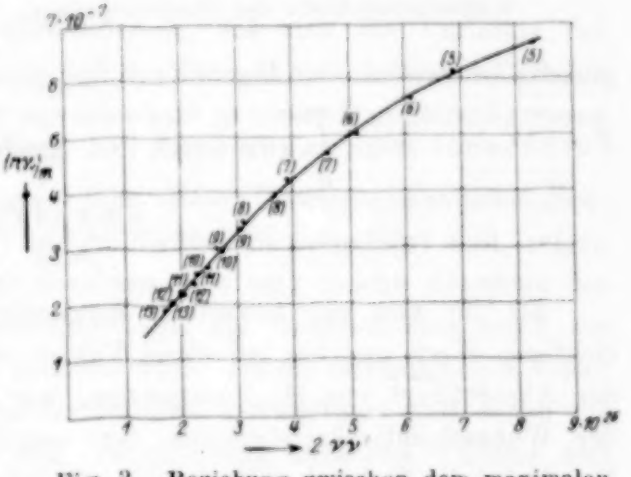


Fig. 3. Beziehung zwischen dem maximalen Absorptionskoeffizienten und dem Produkt von Breite und Schwingungszahl.

aufgetragen. Die verschiedenen Punkte entsprechen verschiedenen Linien, und bei demselben Dampfdruck scheinen sämtliche Punkte auf derselben Kurve zu liegen. Wenn die Breite bei Vergrößerung der Natriumdampfkonzentration wächst, so wächst auch $(n\varkappa)_m$, und zwar so, daß die Punkte längs der Kurve verschoben werden. Bevor die Absolutwerte von $(n\varkappa)_m$ festgestellt sind, wollen wir auf dieses Problem nicht weiter eingehen.

c) **Häufigkeit der Quantensprünge.** Bei der Hauptserie des Natriums bewegt sich das die Absorption veranlassende Elektron im neutralen unerregten Zustand auf einer 3_1-Bahn ($1\,s$). Bei der Absorption wird das Elektron in eine der äußeren Bahnen geschleudert (3_2, 4_2, 5_2 usw.), und die Wahrscheinlichkeit eines solchen Sprunges von der inneren zur äußeren Bahn ist durch folgende Beziehung definiert [1]):

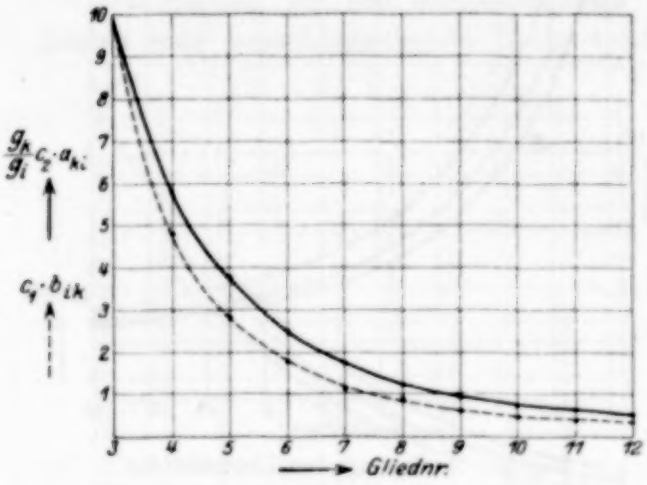


Fig. 4.
Wahrscheinlichkeit der Quantensprünge.

$$b_{ik} = \frac{4\pi}{Nh} \cdot \int_0^\infty n\varkappa\, dv.$$

Der Ausdruck $\int_0^\infty n\varkappa\, dv$ wird am besten durch graphische Integration der Absorptionskurven erhalten. Doch kann man, wie Füchtbauer zeigt, $\int_0^\infty n\varkappa dv$ durch den Ausdruck $\frac{v'(n\varkappa)_m}{2}$ ersetzen, wobei

$$b_{ik} = \frac{2\pi v'(n\varkappa)_m}{N.h}.$$

Da der von uns bestimmte maximale Absorptionskoeffizient den richtigen Wert nur bis auf einen Faktor wiedergibt, können wir nicht den Absolutwert von (b_{ik}) auswerten, wir können aber das Verhältnis der Wahrscheinlichkeitsfaktoren der verschiedenen Linien bestimmen. Fig. 4 gibt die Wahrscheinlichkeit der Quantensprünge $1s - 4p$, $1s - 5p$, $1s - 6p$ usw., die Kurve liefert einen Mittelwert der drei Versuche 1, 2 und 3, die gut miteinander übereinstimmten. In Tabelle 1 haben wir die gemessenen Wahrscheinlichkeiten der ausgeführten Quantensprünge

[1]) Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322, 1920.

zusammengestellt, indem wir die Wahrscheinlichkeit des Sprunges $1s - 4p$ gleich 10 gesetzt haben.

Die rasche Abnahme von (b_{ik}) mit wachsender Gliednummer geht klar aus der graphischen Darstellung hervor. Einstein[1]) gibt die folgende Beziehung zwischen b_{ik} und a_{ki} — der Wahrscheinlichkeit der spontanen Rückkehr des Elektrons vom Zustand k nach i:

$$\frac{g_k}{g_i} a_{ki} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} b_{ik},$$

wo g_i eine für den betreffenden Zustand i, g_k eine für den Zustand k charakteristische Zahl ist, die als die statistischen Gewichte der zwei Zustände bezeichnet werden.

Tabelle 1 und Fig. 4 geben die so berechneten Werte von $c_2 \cdot \frac{g_k}{g_i} a_{ki}$ wieder (c_2 = Konstante).

Die Hauptserie des Natriums in Absorption entsteht durch die folgenden Quantensprünge $3_1 \rightarrow n_2$, wo die variable Zahl n die Werte 3, 4, 5 usw. durchläuft. Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß die Produkte Gewicht × Wahrscheinlichkeitskonstante für die Linien 3 bis 12 nahezu umgekehrt proportional der dritten Potenz dieser variablen Quantenzahl n sind und so ausgedrückt werden können:

$$\frac{g_k}{g_i} \cdot a_{ki} = \frac{\text{const}}{n^3}.$$

Doch ist es nicht unwahrscheinlich, daß sich die Variation der Konstanten a_{ki} und b_{ik} ein wenig mit der Dampfkonzentration ändern, so daß die obige Gesetzmäßigkeit nur innerhalb gewisser Dampfdruckgrenzen als gültig angesehen werden kann.

Theoretische Berechnungen über diese Übergangswahrscheinlichkeiten, die von W. Thomas[2]) und H. Bartels[3]) ausgeführt sind, zeigen für die ersten Serienlinien des Natriums eine sehr rasche Abnahme der Wahrscheinlichkeiten der Quantensprünge, ein Resultat, das durch die hier beschriebenen Messungen gestützt wird. Da die Berechnungen dieser Forscher nur für die drei ersten Serienlinien durchgeführt sind, sehen wir uns zurzeit nicht imstande, eine Vergleichung zwischen Theorie und Experiment auszuführen.

Trondhjem, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, 9. Sept. 1925.

---

[1]) A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.
[2]) W. Thomas, ZS. f. Phys. **4**, 169, 1924.
[3]) H. Bartels, ebenda **32**, 415, 1925.

Über die Absorption in Na-Dampf.

Von **J. Holtsmark** in Trondhjem.

(Eingegangen am 16. September 1925.)

Es wird gezeigt, daß die Koppelungskräfte zwischen den als klassisch gedachten, absorbierenden Dampfatomen eine Verbreiterung der Absorptionsfrequenzen ergeben müssen. Die Breite der Absorptionslinie ist proportional zur Wurzel aus der Dichte der absorbierenden Zentren bei geringer Konzentration derselben.

§ 1. Bekanntlich zeigen die Hauptserienlinien des Natriums in Absorption das folgende Verhalten. Bei geringer Dichte des Dampfes sind die Absorptionslinien schmal und ihre Breite wird bestimmt durch den Gesamtdruck des eventuell vorhandenen neutralen Gases [1]). Wenn man den Na-Dampfdruck steigert und den Druck des neutralen Gases ungeändert läßt, so beobachtet man eine starke Zunahme der Breiten mit dem Dampfdruck, die offenbar nicht durch die Lorentzsche Stoßdämpfung erklärt werden kann. Messungen, die im hiesigen Institut von Herrn Trumpy ausgeführt wurden und vorstehend [2]) veröffentlicht werden, ergaben das sehr interessante Resultat, daß die Halbwertsbreiten der Hauptserienlinien in linearer Beziehung zu dem maximalen Absorptionsindex $(n\varkappa)_m$ stehen, und daß diese Beziehung für alle Serienlinien dieselbe ist. Die Verbreiterung wird also offenbar von den anderen absorbierenden Na-Atomen verursacht, und die für alle Serienlinien gleiche Beziehung zwischen Halbwertsbreite $2\nu'$ und maximalem Absorptionsindex $(n\varkappa)_m$ und die gleichzeitig beobachtete Abhängigkeit der Breite von dem Dampfdruck zeigen, daß es sich um eine spezifische Wirkung der absorptionsfähigen Atome handelt.

Nun sind die Na-Atome nach klassischer Auffassung Resonatoren [deren Zahl mit $(n\varkappa)_m \cdot \nu'$ proportional ist]. Diese haben, wenn sie frei schwingen, sämtlich die eine Schwingungszahl ω_0, die wir als Kreisfrequenz geben wollen, so daß also

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0.$$

In Wirklichkeit sind sie aber miteinander gekoppelt, so daß ein System von N Na-Atomen im allgemeinen auch N Eigenschwingungen hat. Bei

[1]) Vgl. Füchtbauer und Hoffmann, Ann. d. Phys. **43**, 97, 1914.
[2]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925.

geringer Kopplung, wie es im allgemeinen der Fall ist, sind die Eigenschwingungen ω_r sehr eng um die natürliche Eigenschwingungszahl ω_0 verteilt. Wir wollen im folgenden die mittlere Abweichung der Eigenschwingungszahl im Na-Dampf berechnen, um daraus auf die Verbreiterung der Linien zurückzuschließen. Wir werden dabei rein klassisch vorgehen, in Analogie zu der gewöhnlichen Dispersionstheorie.

§ 2. Ein System bestehe aus N gleichen Resonatoren mit der Eigenschwingungszahl ω_0, die unregelmäßig in einem Volumen V verteilt seien. Die mittlere Zahl der Resonatoren in der Volumeneinheit sei $N/V = \mathfrak{N}$. Auf einen Resonator, der mit dem Index i versehen sein möge, sollen von außen die Kopplungskräfte der übrigen Atome wirken. Diese letzteren sind von den elektrischen Momenten der Atome abhängig, eine einfache Überschlagsrechnung zeigt, daß die elektrostatische Kraftwirkung die überwiegende wird und daß die Strahlung vernachlässigt werden kann. Da der elektrische Vektor der einfallenden Lichtwelle die Resonatoren parallel zu sich selbst erregt, brauchen wir in erster Näherung nur die Komponente der Kopplungskraft längs dieser Richtung zu berücksichtigen. Nennen wir das Moment eines Resonators $p_k(t)$, so ist die Feldstärke im Abstand r_{ik} gleich dem Ausdruck:

$$F_k = \frac{p_k(t)\, w_k}{{r_{ik}}^3}, \qquad r \leqslant \frac{\lambda}{2\pi}, \tag{1}$$

wo w_k eine Funktion des Winkels γ_k zwischen p_k und r_{ik} ist. Diese Feldstärke wirkt auf das schwingende Elektron eines anderen Resonators i mit einer Kraft

$$\varepsilon F_{ik} = \frac{\varepsilon \cdot w_{ik} p_k(t)}{{r_{ik}}^3} \tag{1a}$$

ein, wo ε die Ladung dieses Elektrons bedeutet und

$$w_{ik} = 1 - 3\cos^2 \gamma_{ik}. \tag{1b}$$

Die Schwingungsgleichung des Resonators sei

$$m x_i'' + m \omega_0^2 x_i = 0. \tag{1c}$$

Wir vernachlässigen also die Dämpfung, weil sie für das vorliegende Problem offenbar belanglos ist. m ist die Masse des Elektrons.

Für das System von N Elektronen gilt nun in Abwesenheit äußerer Einwirkung das folgende Gleichungssystem:

$$m x_i'' + m \omega_0^2 x_i + \sum \frac{\varepsilon\, w_{ik} p_k(t)}{{r_{ik}}^3} = 0, \qquad \begin{matrix} k \gtrless i, \\ i = 1, 2, \ldots N. \end{matrix} \tag{2}$$

Hier ist $p_k = \varepsilon . x_k$. Wir führen die Abkürzung ein:

$$\frac{\varepsilon^2 w_{ik}}{m r_{ik}^3} = a_{ik}, \tag{3}$$

$$\lambda_\tau = \omega_\tau^2 - \omega_0^2, \quad \lambda^2 = \omega^2 - \omega_0^2 \tag{3a}$$

und können dann schreiben:

$$x_i'' + \omega_0^2 x_i + \sum a_{ik} x_k = 0, \qquad \begin{matrix} k \gtrless i, \\ i = 1, 2, \ldots N. \end{matrix} \tag{4}$$

Die Eigenschwingungen des Systems sind durch die Gleichung bestimmt:

$$D = \begin{vmatrix} \lambda & a_{12} & a_{13} \ldots a_{1N} \\ a_{21} & \lambda & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & \lambda \\ \vdots & & \\ a_{N1} & a_{N2} & \ldots \quad \lambda \end{vmatrix} = 0. \tag{5}$$

Hier sind die $a_{ik} = a_{ki} \leqslant \omega_0^2$ und $\omega_\tau^2 - \omega_0^2 \leqslant \omega_0^2$.

Die Verteilung der Eigenschwingungszahlen bestimmt sich aus der Verteilung der Wurzeln dieser Gleichung:

$$\lambda_\tau = \omega_\tau^2 - \omega_0^2. \tag{5a}$$

Zu dem Zwecke wollen wir zunächst den Mittelwert suchen, wo die λ_τ die verschiedenen Wurzeln für $\tau = 1$ bis N bedeuten.

Es gilt:

$$\sum \lambda_\tau = 0, \tag{5b}$$

wie man sofort einsieht, wenn man beachtet, daß die Entwicklung der Determinante kein Glied mit λ^{N-1} gibt. Weiter ist der Koeffizient von λ^{N-2}

$$A_2 = \sum_1^N \lambda_\tau \lambda_\sigma = -\tfrac{1}{2} \sum_1^N \lambda_\tau^2, \qquad \tau < \sigma \tag{6}$$

nach einem bekannten Satze der algebraischen Gleichungen. A_2 läßt sich aus der Determinante ohne weiteres ablesen, es ist

$$A_2 = -\sum_{ik} a_{ik} a_{ki}, \qquad i < k, \tag{7}$$

wobei $a_{ik} = a_{ki}$ ist.

Die Summe A kann in ein Integral umgeformt werden, solange der Atomdurchmesser, d. h. der kleinste mögliche Abstand zweier Atomzentren, genügend groß ist. Bezeichnen wir mit

$$w(a_{ik})\, d\, a_{ik} \tag{8}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß a_{ik} einen Wert zwischen a_{ik} und $a_{ik} + da_{ik}$ haben soll, so ist

$$A_2 = -\frac{N^2}{2}\int w(a_{ik})\, a_{ik}^2\, da_{ik}, \tag{9}$$

indem die Zahl der Addenden $a_{ik}a_{ki}$ gleich $\frac{N(N-1)}{2} \cong \frac{N^2}{2}$ ist.

Nach (3) ist

$$a_{ik} = \frac{\varepsilon^2}{m r_{ik}^3}(1 - 3\cos^2\gamma_{ik}), \tag{10}$$

wo r_{ik} den Abstand der betreffenden Atome und γ_i und γ_k die Winkel der beiden Resonatorachsen mit dem Radiusvektor bedeuten, und bei Annahme völlig unregelmäßiger Verteilung der Atomzentren:

$$w(a_{ik})\, da_{ik} = \frac{2\pi}{V}\cdot r^2\, dr \cdot \sin\gamma_{ik}\, d\gamma_{ik} \tag{11}$$

und daraus durch Integration von (9):

$$-A_2 = \frac{8\pi}{15}\cdot\frac{\varepsilon^4}{m^2}\cdot\frac{\mathfrak{N}\,.\,N}{r_0^3}. \tag{12}$$

Hier bedeuten V das gesamte Volumen und r_0 den obenerwähnten kleinsten Abstand zweier Atomzentra.

Aus Gleichung (16) folgt:

$$\sum_1^N \lambda_\tau^2 = \frac{16\pi}{15}\cdot\frac{\varepsilon^4}{m^2}\cdot\frac{\mathfrak{N}\,.\,N}{r_0^3} \tag{13}$$

und aus (5a):

$$\overline{(\omega_\tau^2 - \omega_0^2)^2} = \frac{16\pi}{15}\cdot\frac{\varepsilon^4}{m^2}\cdot\frac{\mathfrak{N}}{r_0^3}. \tag{14}$$

Nennen wir

$$\omega_\tau - \omega_0 = \omega'_\tau, \tag{15}$$

so ist

$$\omega_\tau^2 - \omega_0^2 \cong 2\,\omega_0\,\omega'_\tau$$

und

$$\sqrt{\overline{\omega_\tau'^2}} = \sqrt{\frac{16\pi}{15}}\cdot\frac{\varepsilon^2}{m}\cdot\frac{1}{r_0^{3/2}}\cdot\sqrt{\mathfrak{N}}\cdot\frac{1}{2\,\omega_0}. \tag{16}$$

Wenn wir annehmen, daß das Gaußsche Fehlergesetz für die Verteilung der ω'_τ gilt, was in vielen Fällen angenähert erlaubt ist, so ist mit Unterlassung des Index τ

$$W(\omega')\, d\omega' = \frac{1}{\sqrt{2\pi\,\overline{\omega'^2}}}\, e^{-\frac{\omega'^2}{2\,\overline{\omega'^2}}}\, d\omega' \tag{17}$$

und die doppelte Halbwertsbreite der Linie, d. h. die Breite an der Stelle, wo der Absorptionsindex auf die Hälfte gesunken ist, wird

$$2\,\omega' = 2{,}36\sqrt{\overline{\omega'^2}}. \tag{18}$$

Mit

$$\varepsilon = 4{,}70 \cdot 10^{-10}\ \text{ESE},$$

$$\frac{\varepsilon}{m} = 1{,}70 \cdot 10^{7}\ \text{EME},$$

$$c = 3 \cdot 10^{10}\ \text{cm/sec}^{-1}$$

wird

$$2\,\omega' = 103{,}5 \cdot 10^{7}\,\frac{\sqrt{\mathfrak{N}}}{r_0^{3/2}} \cdot \frac{1}{2\,\omega_0}. \tag{19}$$

ω' ist als Kreisfrequenz gegeben; wenn wir zu der gewöhnlichen Frequenz übergehen wollen, so wird:

$$2\,\nu' = \frac{2\,\omega'}{2\,\pi} = 2{,}63 \cdot 10^{7}\,\frac{\sqrt{\mathfrak{N}}}{r_0^{3/2}}\,\frac{1}{2\,\nu_0}. \tag{20}$$

Die mittlere Abweichung der Schwingungszahlen von der freien Schwingungszahl ν_0 muß proportional zu $\sqrt{\mathfrak{N}}$ sein, d. h. proportional zur Wurzel aus der Zahl der absorbierenden Zentren pro Kubikzentimeter. Wir werden weiter unten zeigen, daß diese Folgerung durch die Versuche von Trumpy bestätigt wird.

§ 3. Wir wollen zunächst feststellen, wie die erhaltene Formel mit den vorliegenden Beobachtungen verträglich ist und wählen dazu die Angabe von Füchtbauer und Hoffmann[1]) für die D-Linie des Natriums:

$$2\,\omega' = 3{,}46 \cdot 10^{11},$$

$$t = 174{,}3^{0}\,\text{C}.$$

$\mathfrak{N} = 3{,}04 \cdot 10^{11}$ = berechnete Zahl der Resonatoren im cm³,

$n = 2{,}22 \cdot 10^{12}$ = „ „ „ Dampfatome „ „

In Anbetracht der Ungenauigkeit des Dampfdrucks wollen wir die erstere Zahl zugrunde legen.

Aus Gleichung (19) findet man dann

$$r_0 = 0{,}885 \cdot 10^{-8}\,\text{cm},$$

d. h. einen etwas kleineren Wert als den zu erwartenden. Dies rührt offenbar daher, daß die von Füchtbauer und Hoffmann gemessene Breite nur zum geringsten Teile auf dem hier berechneten Effekt beruht und hauptsächlich durch Lorentzsche Stoßdämpfung verursacht wird.

[1]) Füchtbauer und Hoffmann, Ann. d. Phys. **43**, 126, 1914.

Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der gefundenen Beziehung geben uns die Messungen von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker[1]) an der Quecksilberlinie Hg 2537. Die Breite der Hg-Linie ohne Gegenwart eines störenden Gases wurde nicht explizit gemessen, sie läßt sich aber aus den reproduzierten Kurven extrapolieren.

Wir entnehmen der Abhandlung folgende Daten:

$$2\omega' = 10^{11},$$
$$\omega_0 = 7{,}45 \cdot 10^{15},$$
$$\mathfrak{N} = 9{,}3 \cdot 10^{11}.$$

Die letztere Zahl ist aus der $2\omega', (n\varkappa)$-Kurve gefunden mit Hilfe der Beziehung

$$\mathfrak{N} = \frac{\omega' m}{\pi^2 \varepsilon^2} \int_0^\infty n\varkappa \, d\omega'.$$

Unsere Formel (19) gibt dann sofort:

$$2\omega' \omega_0 = \frac{100 \cdot 10^{13}}{r_0^{3/2}},$$

während gemessen wird

$$2\omega' \omega_0 = 7{,}45 \cdot 10^{26}.$$

Hieraus findet man

$$r_0 = 1{,}10 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Die Zahl ist recht ungenau, weil $2\omega'$ durch Extrapolation gefunden wurde und von der Spaltweite noch abhängt, sie dürfte aber einen unteren Grenzwert darstellen und gibt die richtige Größenordnung gut wieder.

§ 4. Wir greifen zurück auf die in § 2 abgeleiteten Beziehungen (16) und (18):

$$2\omega' \omega_0 = 1{,}18 \sqrt{\frac{16\pi}{15}} \cdot \frac{\varepsilon^2}{m} \cdot \frac{1}{r_0^{3/2}} \sqrt{\mathfrak{N}}. \tag{21}$$

Für die Abhängigkeit von Maximalintensität $(n\varkappa)_m$ und Halbwertsbreite $2\omega'$ von der Zahl $\mathfrak{N}$ der absorbierenden Zentren im Kubikzentimeter hat Voigt eine Formel abgeleitet:

$$\frac{\mathfrak{N} \cdot 4\pi\varepsilon^2}{m} = (n\varkappa)_m \cdot 2\omega' \omega_0. \tag{22}$$

Diese Gleichung ist unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Breite durch ein Dämpfungsglied verursacht wird, wir dürfen aber hier

[1]) Chr. Füchtbauer, O. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.

formal dasselbe tun, solange $2\omega'$ klein ist. Aus (21) und (22) erhalten wir dann durch Elimination von $\mathfrak{R}$

$$2\omega'\omega_0 = 1{,}165\,(n\varkappa)_m \cdot \frac{\varepsilon^2}{m r_0^{3/2}}. \tag{23}$$

Es ist dies eine bemerkenswerte Beziehung, die besagt, daß Halbwertsbreite mal Schwingungszahl proportional zur Maximalintensität der Linie ist, und zwar ist der Proportionalitätsfaktor bis auf $r_0^{-3/2}$ universell. also für alle Serienglieder nahezu oder völlig derselbe.

Die Beziehung (22) ist nicht streng gültig, wenn die Intensitätsverteilung in der Linie von der vorausgesetzten abweicht. An ihre Stelle kommt dann:

$$\mathfrak{R} = \frac{\omega' m}{\pi^2 \varepsilon^2} \int_0^\infty (n\varkappa)\, d\omega'. \tag{24}$$

Herr Trumpy war so freundlich, mir seine Versuchsresultate noch vor der Veröffentlichung zur Verfügung zu stellen. Seine Messungen beweisen, daß eine Beziehung von der Formel (23) auch tatsächlich existiert. Leider waren seine Messungen nicht auf die absolute Bestimmung von $(n\varkappa)_m$ angelegt, so daß sie keine Bestimmung von r_0 erlauben. Derartige Messungen sollen demnächst in Angriff genommen werden. Besonders bemerkenswert ist an den Trumpyschen Kurven, daß die Beziehung zwischen $2\omega'\omega_0$ und $(n\varkappa)_m$ sich auch auf verschiedene Serienglieder erstreckt, d. h. r_0 ist für alle Glieder dasselbe.

Die abgeleiteten Formeln werden besonders genau gelten in den Fällen, wo die Konzentration der absorbierenden Zentren klein ist. Bei höherer Konzentration müssen Abweichungen eintreten, denn die Atome werden dann nicht mehr völlig regellos verteilt sein, sondern es ist anzunehmen, daß eine beginnende Assoziation eintritt, Anzeichen hierfür hat man in dem Auftreten von Bandenspektren. Dadurch muß eine verstärkte Kopplung eintreten, so daß die Breite rascher als der Maximalabsorptionsindex wachsen muß. Nach Trumpy fängt diese Wirkung schon bei Breiten von etwa 1 Å an merkbar zu werden.

§ 5. Die hier besprochene Kopplung ist natürlich auch bei anderen absorbierenden Gasen oder Dämpfen zu erwarten, und entsprechende Versuche sollen von Trumpy weiter angestellt werden.

Es ist sehr bemerkenswert, daß wir es hier mit einer rein klassischen Wirkung der virtuellen Oszillatoren zu tun haben. Wir dürften auch in anderen Fällen mit einem ähnlichen Effekt zu rechnen haben, so

bei den Absorptionslinien der seltenen Erden und bei den Fluoreszenzspektren; in Ermangelung entsprechender Versuche wollen wir aber vorläufig davon absehen, auf diese Probleme näher einzugehen. Auch ist die Theorie nicht auf Absorptionslinien beschränkt, sondern es ist zu erwarten, daß ein ähnlicher Effekt auch für Emissionslinien existiert.

Zusammenfassung. Die Hauptserienlinien des Natriums und andere werden bei wachsender Dichte des Na-Dampfes sehr viel stärker verbreitert, als nach der Lorentzschen Stoßdämpfungstheorie erwartet werden kann. Es wird die Annahme gemacht, daß diese Verbreiterung von der gegenseitigen Kopplung der bei der Absorption wirksamen (virtuellen) Oszillatoren herrührt, und eine entsprechende Theorie wird aufgestellt. Die berechnete Verbreiterung stimmt der Größenordnung nach mit der beobachteten, sie ist bei geringer Konzentration der Na-Atome proportional zur Wurzel aus der Dichte derselben, in Übereinstimmung mit Versuchen von Trumpy. Ähnliche Überlegungen müssen auch für Emissionslinien gelten, und mit entsprechenden Abänderungen auch für Emissions- und Absorptionslinien der festen oder flüssigen Körper.

Trondhjem, Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule, 9. Sept. 1925.

Zur modellmäßigen Interpretation der Erdalkalispektren.

Von **Gregor Wentzel** in München.

(Eingegangen am 15. August 1925.)

Bemerkungen zur Struktur der Bogenspektren der Erdalkalien und der Funkenspektren der Erden, sowie der Röntgenfunkenspektren.

Die seit Jahresbeginn erschienenen Arbeiten von Russell und Saunders[1]), Pauli[2]), Goudsmit[3]), Heisenberg[4]) und Hund[5]) haben das Problem der modellmäßigen Deutung der Multiplettspektren in ein neues Stadium gerückt. Der Ausgangspunkt all dieser ergebnisreichen Untersuchungen war die Neuerforschung der Erdalkalispektren durch Russell und Saunders[1]); trotzdem ist eine ins einzelne gehende Interpretation dieser Spektren auf Grund der seitdem neu gewonnenen Gesichtspunkte bisher unterblieben. Diese Lücke soll im folgenden ausgefüllt werden.

Zunächst ein abschließendes Wort zu der Diskussion, die bezüglich der Modelldeutung der sogenannten heteromorphen Erdalkaliterme p', d' zwischen Landé einerseits, Laporte und dem Verfasser andererseits stattgefunden hat. Die Streitfrage war die, ob sich das innere der beiden Valenzektronen in den betreffenden Zuständen in einer n_2- oder in einer n_1-Bahn befindet. Da die „gestrichenen" Terme normale Triplettstruktur und die gewöhnlichen Zeemaneffekte besitzen, folgerte Landé[6]) aus seinem Verzweigungsprinzip im Gegensatz zu der Ansicht des Verfassers, daß die innere Bahn eine n_1-Bahn sei. Laporte und der Verfasser[7]) konnten diese Auffassung an den Erfahrungstatsachen widerlegen; wir zeigten erstens, daß die Seriengrenzen der heteromorphen Spektren nicht mit s-Termen, sondern mit den tiefliegenden d-Termen der betreffenden Funkenspektren zusammenfallen, zweitens, daß die von Landé und Heisenberg nach ihrem Verzweigungsprinzip erwartete Struktur der „Spektren zweiter Stufe" (Singulett, Triplett, Triplett, Quintett od. dgl.) auch in anderen Spektren (z. B. der Eisenreihe) nicht vorgefunden wird, daß also das Verzweigungsprinzip in seiner damaligen Form nicht richtig

[1]) H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.
[2]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.
[3]) S. Goudsmit, ebenda **32**, 794, 1925.
[4]) W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925.
[5]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.
[6]) A. Landé, ebenda **27**, 149, 1924.
[7]) O. Laporte und G. Wentzel, ebenda **31**, 335, 1925.

sein kann. Inzwischen haben nun Russell und Saunders, Goudsmit und Heisenberg (l. c.) eine neue Formulierung des Verzweigungsprinzips entwickelt, welche den von uns hervorgehobenen Erfahrungstatsachen Rechnung trägt; z. B. wird das Neonspektrum jetzt nicht mehr in ein Singulett-, ein Quintett- und zwei Triplettsysteme eingeteilt, sondern nach Goudsmit in drei Singulett- und drei Triplettsysteme. Danach sind alle Bedenken gegen unsere Interpretation der Terme p', d' hinfällig[1]), und wir können jetzt das modifizierte Verzweigungsprinzip zur Verschärfung jener Interpretation und zur Voraussage neuer Terme heranziehen.

$6_1 n_1$

n	$^1S_0$	$^3S_1$
6	$1S$	—
7	$2S$	$1s$
8	$3S$	$2s$

$6_1 n_2$

n	$^1P_1$	$^3P_{012}$
6	$1P$	$1p_{321}$
7	$2P$	$2p_{321}$
8	$3P$	$3p_{321}$

$6_1 n_3$

n	$^1D_2$	$^3D_{123}$
5	$1D$	$1d_{321}$
6	$2D$	$2d_{321}$
7	$3D$	$3d_{321}$

$6_1 n_4$

n	$^1F_3$	$^3F_{234}$
6	Y	$1f_{321}$
7	?	$2f_{321}$

$5_3 n_1$

n	$^1D_2$	$^3D_{123}$
6	$1D$	$1d_{321}$
7	Z[2])	$?q_3q_2$

$5_3 n_2$

n	$^1P_1$	$^1\bar{D}_2$	$^1F_3$	$^3P_{012}$	$^3\bar{D}_{123}$	$^3F_{234}$
6	$1F$[2])	x	W	$1p''_{321}$	$1d'_{321}$	$1f''_{321}$
7	$2F$	q_{10}	?	?	$2d'_{321}$[3])	$2f''_{321}$

$5_3 n_3$

n	$^1S_0$	$^1\bar{P}_1$	$^1D_2$	$^1\bar{F}_3$	$^1G_4$	$^3S_1$	$^3\bar{P}_{012}$	$^3D_{123}$	$^3\bar{F}_{234}$	$^3G_{345}$
5	?	—	X	—	?	—	$1p'_{321}$	—	?	—
6	?	?	?	?	?	q_1	$2p'_{321}$	d''_{321}	?	?

In den obenstehenden Tabellen geben wir eine Übersicht über die nach den heutigen Kenntnissen zu erwartenden Erdalkaliterme. Wir beschränken uns dabei auf das Bariumspektrum, welches von Russell und Saunders am vollständigsten analysiert worden ist. Bei Ba sind

[1]) Zugleich wird auch Landés Erwiderung (ZS. f. Phys. **31**, 339, 1925) gegenstandslos.

[2]) Vgl. Russell und Saunders, l. c., S. 57 und 62. Der entsprechende Ca-Term dürfte „q_5" sein.

[3]) Die Terme Z und $2d'$ sind von Russell und Saunders zwar bei Ca, nicht aber bei Ba angegeben. Bechert hat die Kombinationen $2d' - 1d$, $2d' - 1D$, $2d' - 1p'$, $Z - 1p$ bei Ba aufgefunden und seine Resultate freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Termwerte sind: $2d'_3 = 4489{,}4$, $2d'_2 = 4952{,}0$, $2d'_1 = 5533{,}8$, $Z = 10018{,}0\,\mathrm{cm}^{-1}$. $2d'_2$ und $2d'_1$ stimmen mit den Russell-Saundersschen „Fragmenten" q_6 bzw. q_8 überein. Bechert findet auch Spuren weiterer Terme, deren Einordnung aber noch nicht eindeutig ist.

nämlich die Anregungsbedingungen der heteromorphen Terme am günstigsten, weil hier der Funken-d-Term besonders tief liegt (nur um 5000 cm^{-1} höher als der Funken-s-Term); infolgedessen liegt noch eine größere Zahl von heteromorphen Termen unter der normalen Seriengrenze, d. h. sie sind noch stabiler als das Ion in seinem Normalzustande. Die Tabellen[1]) deuten die zu den verschiedenen Elektronenbahntypen gehörenden Termtypen an (in der Heisenbergschen „l-Klassifikation"). Als innere Bahntypen kommen nach obigem nur 6_1 und 5_3 in Frage, entsprechend den tiefen Funkentermen s und d. Wir haben versucht, die theoretischen Terme weitgehend mit den beobachteten (Bezeichnung von Saunders) zu identifizieren. In den Haupttermen stimmt unsere Deutung mit der von Russell und Saunders überein; doch gehen wir im einzelnen weiter. Nicht identifizierte oder fragliche Terme sind durch Fragezeichen markiert; ein Strich bedeutet, daß der betreffende Term nach Pauli (l. c.) wegen „Äquivalenz" der beiden Elektronenbahnen ausfällt. Auf das Ausfallen des tiefen Triplett-s-Terms ($6_1\,6_1$) hat Pauli selbst schon hingewiesen. Nicht weniger charakteristisch ist das Ausfallen verschiedener Terme in der Gruppe ($5_3\,5_3$). Russell und Saunders, welche die Paulische Arbeit noch nicht kannten, empfanden es als eine Schwierigkeit, daß dem wichtigen Term $1p'$ keine gleichberechtigten Terme $1s''$ und $1d''$ zur Seite stehen, wie sie die Impulsvektorkonstruktion an sich erwarten ließe, und deren Kombinationen (insbesondere bei Ca und Sr) der Beobachtung nicht hätten entgehen können. Nach Pauli müssen gerade diese Terme ausfallen. Im nächst höheren Seriengliede ($5_3\,6_3$) ist natürlich keine Äquivalenz mehr vorhanden; tatsächlich sind hier auch entsprechende Terme ($q_1 = s'', d''$) beobachtet. Daß die Mehrzahl der theoretischen Terme der Gruppe ($5_3\,5_3$) bei Ba noch nicht gefunden sind, liegt offenbar daran, daß sie teils gar nicht, teils sehr ultrarot mit $1p$ kombinieren.

Was die Auswahlregel anlangt, so gilt nach Heisenberg (l. c.) außer den Regeln für Δj und Δl noch die Regel, daß der k-Wert der einen Bahn nur um 0 oder ± 2, derjenige der anderen Bahn nur um ± 1 springen kann. Da für die innere Bahn immer $k = 1$ oder 3 ist, also $\Delta k = 0$ oder ± 2, gilt für die äußere Bahn immer $\Delta k = \pm 1$. Die beobachteten Kombinationen entsprechen dem völlig; von den Termen

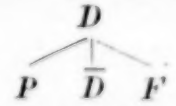
[1]) Zum Kommentar: Über jeder Tabelle sind die n_k-Symbole der beiden Elektronenbahnen angegeben. Das n der äußeren Bahn läuft von 5 oder 6 aufwärts (erste Vertikalkolonne). In der obersten Horizontalreihe findet man die theoretischen Termsymbole der unter ihnen stehenden Saundersschen Terme. p_{321} ist eine Abkürzung für einen Tripletterm p_3, p_2, p_1 usf.

$(5_3 n_1)$ und $(5_3 n_3)$ kennt man nur Kombinationen mit $(6_1 n_2)$, von $(5_3 n_2)$ nur solche mit $(6_1 n_1)$ und $(6_1 n_3)$.

Die heteromorphen Tripletts zeigen recht erhebliche Abweichungen von der Intervallregel. Der Grund hierfür ist in dem Umstand zu suchen, daß die Dublettaufspaltung des Funken-d-Terms (5_3) (etwa $800\,\mathrm{cm}^{-1}$) schon von der gleichen Größenordnung ist wie die Termdifferenzen innerhalb einer Gruppe $(5_3 n_k)$ (z. B. $1d' - 1p'' \cong 1000\,\mathrm{cm}^{-1}$). Wäre die Dublettaufspaltung des Basisterms (d^+) noch viel größer, so würden die Triplettkomponenten überhaupt völlig auseinanderlaufen und sich in zwei Termgruppen sammeln, entsprechend ihrer Zugehörigkeit zu den beiden Dublettkomponenten des Funkenterms, wie man es beim Neon kennt. Bei Ba sind die Abweichungen von der Intervallregel ausgesprochener als bei Ca, entsprechend dem Umstand, daß der Funken-d-Term bei Ba weiter aufgespalten ist. Auch gegen die höheren Serienglieder werden die Abweichungen stärker.

Hand in Hand mit den Anomalien der Intervallverhältnisse gehen diejenigen der Zeemaneffekte. Back[1]) hat festgestellt, daß die Terme $1f_3''$ und x, welche beide $j = 2$ haben, g-Werte besitzen, die aus dem Landéschen Schema herausfallen; Back findet $g = {}^3/_4$ bzw. ${}^8/_9$, während theoretisch $g = {}^2/_3$ bzw. 1 sein sollte. Back weist darauf hin, daß das Produkt der beiden Zahlen ${}^3/_4 \cdot {}^8/_9$ mit dem theoretischen Wert ${}^2/_3 \cdot 1$ übereinstimmt. Nach Landé sollte man vielmehr erwarten, daß die Summe ${}^3/_4 + {}^8/_9$ in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert ${}^2/_3 + 1$ herauskommt; tatsächlich ist der Unterschied (0,04) sehr gering; wenn er überhaupt reell ist, so wird das daran liegen, daß auch die Terme $1p_1''$ und $1d_2'$, welche ebenfalls zur Gruppe $(5_3 6_2)$ und zu $j = 2$ gehören, etwas von den normalen abweichende g-Werte haben.

Die von Sommerfeld und Heisenberg[2]) abgeleiteten Intensitätsregeln für die Linien innerhalb eines Multipletts gelten nach Kronig[3]) auch für die relativen Intensitäten verschiedener Multipletts (d. h. nicht nur für j, sondern auch für l). Z. B. soll von den drei Kombinationen



$(k = 1)$

$(k = 2)$

diejenige zwischen D und F (Δl gleichsinnig mit Δk) die stärkste sein. Tatsächlich enthält von den drei Multipletts (dp''), (dd') und (df'') das

[1]) E. Back, ZS. f. Phys. **33**, 579, 1925. Herr Back stellte das Manuskript freundlicherweise zur Verfügung.

[2]) A. Sommerfeld und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **11**, 131, 1922.

[3]) R. de L. Kronig, ebenda **33**, 261, 1925.

letzte nach den Schätzungen von King bei weitem die intensivsten Linien (insbesondere bei Ca und Sr).

Die Spektren von Sc^+, Y^+, La^+ besitzen gemäß dem Verschiebungssatz die gleichen Termmannigfaltigkeiten wie Ca, Sr, Ba, aber mit einem Unterschiede: In den Spektren von Sc^{++}, Y^{++}, La^{++} ist der d-Term stabiler als der s-Term, folglich sind bei Sc^+, Y^+, La^+ die „heteromorphen" Terme (innere Bahn $= n_3$) die stabileren und treten im Spektrum am meisten hervor. Unter den von Catalán analysierten Sc^+-Termen findet man leicht die zu den Termgruppen $(3_3 4_1)$, $(3_3 4_2)$ und $(3_3 3_3)$ gehörenden Tripletts (vgl. auch F. Hund, l. c.). Bei La^+ sind von Goudsmit einige Tripletterme gefunden worden, die offenbar zu den Gruppen $(5_3 6_1)$, $(5_3 6_2)$ und $(5_3 5_3)$ gehören. Die von Goudsmit festgestellten Zeemananomalien sind von der gleichen Art wie die von Back bei Ca gefundenen, nur erheblich stärker ausgeprägt, was auf eine starke Aufspaltung des d-Terms von La^{++} schließen läßt.

Wieder anders liegen die Verhältnisse bei Mg. Im Mg-Funkenspektrum liegt der $3d$-Term (3_3) sehr hoch; der dem Grundterm $1s$ (3_1) zunächst liegende Term ist ein p-Term (3_2). Man wird also neben den gewöhnlichen Singulett- und Triplettermen $(3_1 n_k)$ als nächst intensive heteromorphe Terme solche vom Charakter $(3_2 n_k)$ erwarten. Man kennt von ihnen bisher nur ein p'-Triplett, welches offenbar zum Bahntypus $(3_2 3_2)$ gehört[1]).

Zum Schluß noch ein Wort über die Röntgenfunkenspektren. Dieselben werden emittiert, wenn zwei Elektronen aus dem Atominnern entfernt sind, und müssen daher den Erdalkalispektren verwandt sein, da ja eine „Lücke" die gleichen Termmöglichkeiten besitzt wie ein vorhandenes Elektron. Von dieser These ausgehend, hat der Verfasser[2]) eine Voraussage der Röntgenfunkenterme versucht, doch war diese Voraussage naturgemäß unvollständig, da damals die Struktur der Erdalkalispektren noch nicht vollständig aufgeklärt war. Verteilen sich die beiden Lücken n_k auf die K- und L-Schale allein, so ergeben sich folgende Termmöglichkeiten:

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Bowen und Millikan (Phys. Rev. **26**, 150, 1925) schließen ebenfalls auf den Bahntypus $(3_2 3_2)$ auf Grund des linearen Anstiegs der Frequenzen $p - p'$ in den Spektren Mg I, Al II, Li III, P IV, S V, Cl VI. In Analogie hierzu deuten sie fälschlicherweise den p'-Term von Ca als $(4_2 4_2)$ (s. oben). Vgl. auch ähnliche Folgerungen bei Green und Petersen. Astrophys. Journ. **60**, 301, 1924.

[2]) Vgl. G. Wentzel, ZS. f. Phys. **31**, 445, 1925.

K^2	KL		L^2		
$(1_1 1_1)$	$(1_1 2_1)$	$(1_1 2_2)$	$(2_1 2_1)$	$(2_1 2_2)$	$(2_2 2_2)$
$^1S_0$	$^1S_0$ $^3S_1$	$^1P_1$ $^3P_{012}$	$^1S_0$	$^1P_1$ $^3P_{012}$	$^1S_0$ $^1D_2$ $^3P_{012}$

Die Kombinationen $K^2 - KL$ und $KL - L^2$ bilden zusammen die K_α-Gruppe des Röntgenfunkenspektrums; nach den gewöhnlichen Auswahlregeln[1]) umfaßt dieselbe nicht weniger als 24 Linien, darunter ein (sp)-Triplett und eine $(p\bar{p})$-Gruppe. Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß gewisse von Duane und Dolejšek gefundene K_α-Satelliten Spuren dieser Komplexstruktur darstellen müssen. Die Gruppen $K\beta$, $K\gamma$ sowie L- und M-Serie werden noch viel komplizierter, so daß die Hoffnung auf eine experimentelle Analyse dieser Spektren sehr gering ist. Erwähnt sei, daß die Röntgenfunkenterme $(2_2 n_k)$ $[n \geqq 3]$ völlig den Neontermen entsprechen müssen; wegen der Größe des L-Dubletts wird auch hier eine Zerreißung der Tripletts in zwei Termgruppen stattfinden, mit dem Ergebnis, daß die intensivsten Funkenlinien der L-Serie sich eng an die Bogenlinien $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$, $L\delta$ usw. anschmiegen werden, wie es auch aus den Aufnahmen von Coster bekannt ist.

München, Institut für theoretische Physik, August 1925.

[1]) Interkombinationen zwischen Singulett- und Triplettsystem sind als erlaubt mitgerechnet.

Über die Ionisation des Wasserstoffs durch langsame Elektronen [1].

Von **Hartmut Kallmann** und **Max Bredig** in Berlin-Dahlem.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 17. September 1925.)

Es wird nach der Methode der magnetischen Ablenkung von Ionen bestimmter Geschwindigkeit die Natur der im Wasserstoff durch Elektronen von 15 bis 30 Volt Geschwindigkeit gebildeten Ionen untersucht. Es finden sich vier Ionenmaxima: ein Ion $H_{1/2}^+$ mit der scheinbaren Masse $M/2$ und ferner H_1^+, H_2^+ und H_3^+-Ionen. Bei Drucken von $^1/_{100}$ mm Hg ist die Intensität von H_2^+ am größten, H_3^+ etwa $^1/_4$ derselben, und die Intensität von H_1^+ noch geringer. Die Intensität von $H_{1/2}^+$ ist gerade noch meßbar. Durch Messung der Ionisationsspannung und durch Messung der Druckabhängigkeit wird die Natur der Ionen (ob primäre oder sekundäre Ionenbildung vorliegt) festgestellt. Die Ionisierungsspannung (d. h. die Spannung, bei der die Ionen zum ersten Male auftreten) von H_1^+, H_2^+ und H_3^+ liegen sehr eng beieinander. Die von $H_{1/2}^+$ scheint jedoch merklich höher zu liegen. Bei der Druckabhängigkeit wurde gefunden, daß die relative Intensität von H_1^+, H_3^+ zu H_2^+ mit dem Drucke abnimmt. Das Ion $H_{1/2}^+$ mit der scheinbaren Masse $M/2$ ist wohl ein H_1^+-Ion, das durch einen bestimmten Zerfall des H_2^+-Ions entsteht.

Franck [2] und seine Schüler haben bekanntlich in einer Reihe von Versuchen die Ionisation von Gasen und Dämpfen durch langsame Elektronen untersucht. Bei diesen Arbeiten fanden sie, besonders auch bei Molekülen, verschiedene Ionisationsstufen, die sich dadurch kenntlich machten, daß in der Kurve, die den Strom der positiven Ionen angibt, ein Knick auftrat, d. h. bei einer bestimmten Beschleunigungsspannung für die Elektronen setzte ein vermehrter positiver Ionenstrom ein. Ähnliche Untersuchungen sind auch noch von einer Reihe anderer Forscher, besonders in Amerika durchgeführt worden, und es sind beinahe alle zugänglichen Gase und Dämpfe auf ihre Ionisationsstufen untersucht worden [3]. Diese Methoden erlauben nun aber nur, die Tatsache einer Ionisation festzustellen, nicht aber die Natur der gebildeten Ionen zu bestimmen. In folgender Untersuchung wird aber durch eine Kombination der Franck-Hertzschen Elektronenstoßmethode mit einer Art Massenspektrograph auch die Frage nach der Natur der gebildeten Ionen beantwortet. Ähn-

---

[1] Kallmann und Knipping, Naturw. **10**, 1014, 1922.

[2] Siehe z. B. zusammenfassenden Bericht von Franck in Phys. ZS. **20**, 132, 1919; **22**, 388, 409, 441, 466, 1921.

[3] C. A. Mackay, Phys. Rev. **24**, 319, 1925.

liche Versuche sind seit einer Reihe von Jahren auch bei amerikanischen Forschern in Angriff genommen worden, ohne daß sie zu übereinstimmenden Ergebnissen bisher gelangten[1]).

Beschreibung der Versuchsanordnung. Im folgenden haben wir zunächst die Ionisation des Wasserstoffs untersucht. Der verwendete Apparat sei im folgenden kurz beschrieben.

In Raum R_1 in Fig. 1 werden die Ionen durch Elektronenstoß gebildet. D stellt den Glühdraht vor, der die Elektronen liefert. Das die Zuführungsdrähte tragende Rohr R war mit Alkohol gefüllt, so daß die Durchschmelzstellen auch bei stärkster Strombelastung durch Siedekühlung gekühlt wurden. Zwischen dem Drahtnetz N und D lag das variable, die Elektronen beschleunigende Feld V_1 (siehe auch Fig. 2). Der Abstand zwischen N und D betrug nur wenige zehntel Millimeter, so daß die Elektronen beim Durchfliegen dieser Strecke bei den höchsten angewendeten Drucken von einigen hundertstel Millimetern nur selten Zusammenstöße erlitten. Zwischen N und der Platte P_1 lag ein variables, die positiven Ionen in der Richtung auf P_1 beschleunigendes Feld, V_2, im allgemeinen von der Größe $^1/_2$ bis 1 Volt. Die in den Raum zwischen N und P_1 eintretenden Elektronen führten in diesem Raume zahlreiche Zusammenstöße mit den Gasatomen oder Molekülen aus und konnten dort das Gas zur Ionisation bringen. Das schwache Feld V_2 ließ dann die Ionen auf die Platte P_1 und damit gleichzeitig auch auf die Blende B_1 treffen. Zwischen P_1 und P_2 befand sich ein großer Glaszylinder, der die beiden Platten voneinander isoliert. In diesen Glaszylinder ragte ein zweiter Zylinder Z aus Metall hinein, dessen obere Platte einen breiten Schlitz trug. Zwischen P_1 und Z wurde nun ein stärkeres Feld V_3 angelegt — 1000 Volt oder mehr —, welches den durch die Blende B_1 eintretenden Ionen eine bestimmte

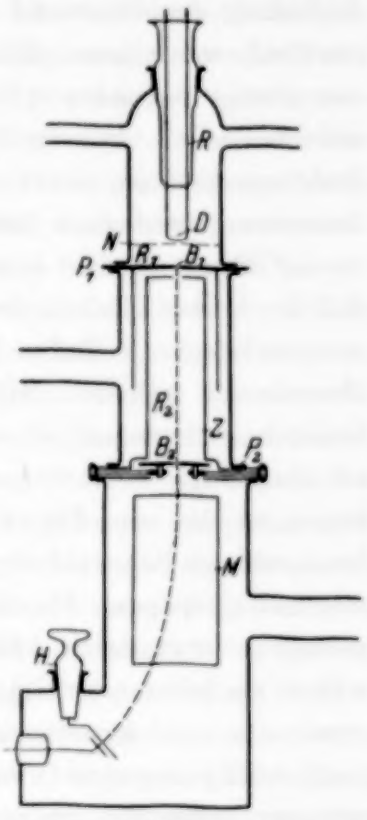


Fig. 1.

[1]) H. D. Smyth, Proc. Roy. Soc. **104**, 121, 1923. **105**, 116, 1024. Hogness u. Lunn, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 398, 1924.

Geschwindigkeit erteilte. In den Raum zwischen dem Metallzylinder Z und dem äußeren Glaszylinder ragte von der Platte P_1 aus noch ein zweiter Metallzylinder hinein. Diese komplizierte Anordnung war notwendig, weil sich gezeigt hatte, daß beim Durchtreten des Ionenstromes die Glaswand sich auflud und dadurch Feldverzerrungen eintraten, die die Lage der verschiedenen Maxima des Ionenstromes erheblich verzerrten. Auf die oben geschilderte Weise war jeder Einfluß einer Aufladung irgend eines Isolationsmaterials vollkommen beseitigt. Der Einfluß durch die Aufladung der Glaswand machte sich z. B. besonders dann deutlich bemerkbar, wenn man plötzlich das Feld V_3 abschaltete. Schaltete man nur wenige Sekunden später V_3 wieder ein, so lagen die Maxima an ganz anderen Stellen. Schaltete man aber mit dem Felde gleichzeitig den Glühdraht aus und ein, so trat der Effekt nicht auf. Durch die oben gewählte Anordnung wurde diese Störung aber vermieden. Die Platte P_2 trug eine zweite Blende B_2, die sich von der oberen Blende B_1 dadurch unterschied, daß die beiden Backen der Blende B_2 von außen hin und her geschoben werden konnten. Dadurch konnte der Spalt der Blende B_2 über einen Bereich von mehreren Millimetern hin und her geschoben werden. Der Ionenstrom trat nach Passieren der Blende B_2 in den Raum M, in dem ein Magnetfeld herrschte, ein. Das Magnetfeld war so gerichtet, daß die Ionen in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise abgelenkt wurden. Die Ionen wurden dann auf einem kleinen Silberblech aufgefangen und elektrometrisch gemessen. Da aber der Ionenstrahl sehr schmal war (wegen der geringen verwendeten Ablenkung), hätte man auch den Auffänger sehr schmal machen müssen. An Stelle dessen wurde ein breites Silberblättchen genommen, welches durch ein Messingblatt, das einen schmalen Schlitz trug, völlig abgedeckt war. Eine Aufladung des Silberblechs erfolgte also nur, wenn der Ionenstrahl durch diesen Schlitz fiel. Um die Maxima scharf messen zu können, war es natürlich nötig, daß der Schlitz möglichst genau parallel dem Ionenstrahl war. Dieses wurde dadurch erreicht, daß das abdeckende Messingblatt derart drehbar gemacht wurde, daß es an dem Hahnstutzen H befestigt war. Es wurde also zunächst der Ionenstrahl so eingestellt, daß er auf den Auffänger traf, und dann der Hahn so gedreht, daß das Maximum möglichst scharf war. Von der Auffängerplatte führte eine Verbindung durch eine Bernsteindichtung zu einem Hoffmannschen Vakuumelektrometer. Da bei diesem die Zuleitungen alle im Vakuum geführt werden müssen, war das Hoffmannsche Elektrometer durch ein abnehmbares Rohr mit der Apparatur verbunden. Das Rohr wurde an den Verbindungsstellen mit Gummi abgedichtet und ließ

sich auf diese Weise genügend gut evakuieren. Der Bequemlichkeit halber wurde biegbares Tombakrohr verwendet. Das Elektrometer war an die Vakuumapparatur direkt angeschlossen[1]).

Die drei Räume wurden durch getrennte Pumpen evakuiert. Dabei war der Spalt in der Blende B_1 so schmal gewählt, etwa $^1/_{10}$ mm, daß sich zwischen dem oberen und unteren Raume ein beträchtlicher Druckunterschied — 1:10 oder auch mehr — aufrecht erhalten ließ. Wurden also Ionen verschiedener Masse im oberen Raume gebildet, so erhielten sie beim Eintreten in den mittleren Raum jedes eine bestimmte Geschwindigkeit, und im darauffolgenden Magnetfeld wurden die verschiedenen Ionenarten auch verschieden stark abgelenkt. Hatte man auf eine Ionenart eingestellt, so mußte man bei konstantem Magnetfeld das elektrische Feld so lange variieren, bis eine weitere Ionenart auf den Auffänger traf. Die Massen der beiden Ionenarten verhielten sich dann wie die verwendeten Felder, vorausgesetzt, daß die Ionen gleiche Ladung trugen[2]).

Die Einstellung wurde nun so vorgenommen, daß die obere Platte P_1, die auf den mittleren Glaszylinder durch Wachskitt aufgekittet war, ungefähr über den Schlitz des Zylinders Z gebracht wurde. Dann wurde der Ionenstrom eingeschaltet und unten auf dem Auffänger ein verhältnismäßig breites Ionenmaximum gefunden. Dieses wurde dann sukzessive durch allmähliches Hereinschrauben der mittleren Blenden eingeengt und schließlich eine solche Stellung der Blende B_2 gewählt, daß das Maximum möglichst scharf und intensiv war. Um das Maximum ganz intensiv zu bekommen, war es manchmal auch nötig, die obere Platte etwas zu drehen, um die beiden Blenden B_1 und B_2 einander möglichst parallel zu stellen. Mit dieser Anordnung gelang es, sehr scharfe Maxima zu erhalten. Nachdem der Apparat einmal eingestellt war, wurde eine neue Einstellung nach etwaiger Auseinandernahme der Apparatur stets innerhalb weniger Stunden bewerkstelligt.

Die elektrische Anordnung ist aus der Fig. 2 völlig ersichtlich. Alle in Frage kommenden Spannungen konnten dauernd vom Beobachtungsstande aus kontrolliert werden. Um die unter den verschiedenen Bedingungen erhaltenen Intensitäten der Ionenmaxima miteinander ver-

---

[1]) Für die große Freundlichkeit, mit der Herr Prof. Hoffmann uns sein Elektrometer zur Verfügung stellte und uns bei der ersten Aufstellung behilflich war, sprechen wir ihm unsern besten Dank aus.

[2]) Diese Arbeit wurde bis zur Aufstellung der ersten Apparatur, von der die jetzige Anordnung nur in einigen Punkten abweicht, und bis zur ersten Auffindung der Maxima von H. Kallmann und P. Knipping ausgeführt. (Siehe Naturw. **10**, 1014, 1922).

gleichen zu können, wurde der zwischen Glühdraht und Drahtnetz übergehende Elektronenstrom dauernd gemessen. Bei den später angegebenen Versuchen betrug er im allgemeinen Bruchteile eines Milliampere. Das zur Messung der Ionen verwendete Hoffmannsche Elektrometer wurde mit der von Hoffmann angegebenen Kompensationsschaltung betrieben, jedoch war seine Empfindlichkeit so groß, daß wir noch lange nicht mit der maximalen Empfindlichkeit zu arbeiten brauchten.

Die Untersuchung der Ionenbildung. Die Untersuchung der Ionisation des Wasserstoffs wurde in folgender Weise durchgeführt. Es

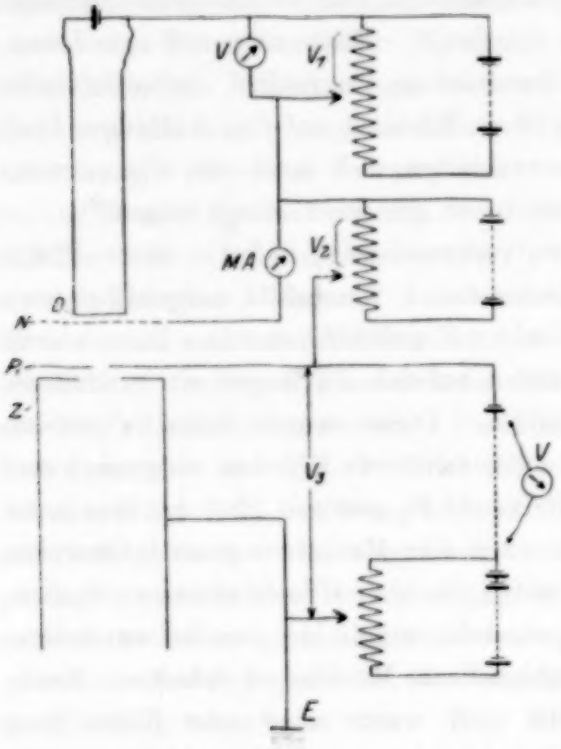


Fig. 2.

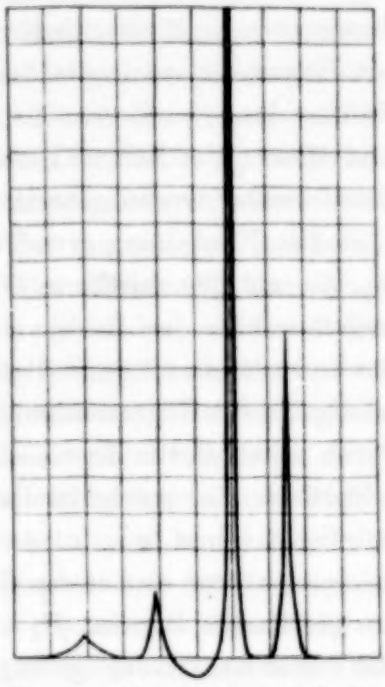


Fig. 3. Die Maxima bedeuten (von links nach rechts): $H^+_{1/2}$, H^+_1, H^+_2, H^+_3.

wurde in dem oberen Raume R_1 durch ein erhitztes Palladiumröhrchen Wasserstoff eingeleitet und die Temperatur des Palladiumröhrchens so geregelt, daß sich im strömenden Wasserstoff etwa ein Druck von $^1/_{100}$ mm Quecksilber einstellte. Die Messungen wurden nun so ausgeführt, daß bei konstanten Potentialen V_3, V_2, V_1 die verschiedenen entstehenden Ionenarten dadurch zur Messung gebracht wurden, daß ein verschieden starkes Magnetfeld eingeschaltet wurde. Man erhielt dann nacheinander auf dem Auffänger des Elektrometers die verschiedenen Ionenmaxima. Es wurde also im allgemeinen nicht das elektrische Feld varriiert. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß sich mit Veränderung des stärkeren elek-

trischen Feldes V_3 auch die Intensität des Ionenstromes veränderte. Dies liegt zum Teil daran, daß das elektrische Feld V_3 einen gewissen Durchgriff durch die Blende B_1 zeigt. Ferner wird auch aus rein geometrischen Gründen mit wachsender Spannung eine Intensitätszunahme eintreten. Eine auf solche Weise erhaltene Meßreihe ist in Fig. 3 wiedergegeben. Bei den hier ausgeführten Messungen wurde im allgemeinen nicht mit der größtmöglichen Schärfe der Maxima gearbeitet, da für die große Massenverschiedenheit der im Wasserstoff auftretenden Ionen eine solche Schärfe der Maxima nicht notwendig war. Aus der Figur sieht man, daß kurz vor dem Hauptmaximum ein sehr geringer negativer Ausschlag auftrat, der offenbar von einer Elektronenemission beim Auftreffen des Ionenstrahls auf die Metallwand herrührte und nicht ganz zum Verschwinden zu bringen war. Die oben wiedergegebene Kurve wurde bei einer Elektronenbeschleunigungsspannung von etwa 20 Volt, bei einem Potential V_2 von etwa 0,5 bis 1 Volt und dem Ionenbeschleunigungspotential von 2000 Volt aufgenommen. Bei diesen Messungen betrug das maximal zur Verwendung kommende magnetische Feld zwischen den Magnetbacken (dieselben waren etwa 2 mm voneinander entfernt) nur einige 100 Gauß. Eine Störung des Ionisationsvorganges war durch magnetische Streufelder bei diesen geringen verwendeten Magnetintensitäten nicht vorhanden, zumal der obere Raum noch durch Eisenplatten gegen das magnetische Feld geschützt war.

Die Aufnahmen zeigten, daß im ganzen vier wesentliche Maxima auftraten[1]). Durch Variation des elektrischen Feldes V_3 wurde festgestellt, daß das intensivste Maximum dem H_2^+-Ion zuzuschreiben ist. Als das zweitstärkste Maximum unter den oben genannten Bedingungen wurde H_3^+ gefunden. Dann folgte H_1^+ und schließlich als viertes Maximum ein Maximum, welches einem einwertig geladenen Ion mit der Masse $M/2$ entsprechen würde[2]). Die Massenbestimmung durch Variation des elektrischen Feldes ließ sich ziemlich genau durchführen, die Fehler betrugen höchstens einige Prozent und sind allein durch die Spannungsmessung bedingt. Nachdem die Existenz der oben erwähnten vier Maxima durch zahlreiche Versuche sichergestellt war, wurden nun die Bildungsmöglichkeiten dieser Ionen untersucht.

---

[1]) Es wurden ferner manchmal noch einige schwache von Verunreinigungen herrührende Maxima gefunden. Wohl N^+, O^+, H_2O^+, Hg^+ und einige Maxima höhermolekularer Ionen.

[2]) Siehe für das Auftreten dieser Ionen in Kanalstrahlen W. Wien, Kanalstrahlen (G. Marx, Handbuch der Radiologie IV_1, 2. Aufl. 1923).

Die verschiedenen Arten der Ionenbildung. Ein Teil der gefundenen Ionenarten ist offenbar primär gebildet, d. h. das Ion wird direkt durch den Stoß eines Elektrons mit einem Molekül erzeugt. Ein anderer Teil der Ionen wird sekundär gebildet sein, d. h. solche Ionen entstehen durch eine Reaktion eines Ions mit neutralen Gasatomen oder Molekülen[1]). Es ist augenscheinlich, daß das Ion H_3^+ sekundärer Natur ist, da H_3-Moleküle in genügend großer Anzahl im Wasserstoffgas nicht vorhanden sind. Um nun zu entscheiden, welche Ionenarten primär, welche sekundär sind, wurden folgende Methoden angewendet: Betrachten wir ein primär gebildetes Ion, so wird dieses erst bei einer ganz bestimmten Energie (Beschleunigungsspannung V_1) der Elektronen auftreten, wenn nämlich die Ionisierungsspannung J für dieses Ion der bekannten Beziehung genügt:

$$J = V_1 e.$$

Alle Ionenarten, die aus diesem primären Ion sekundär durch Reaktion entstehen, müssen offenbar bei derselben Elektronenenergie aufzutreten beginnen. Findet man also mehrere Ionenarten, die die gleiche Ionenspannung besitzen, so kann ein Teil derselben sekundär gebildet sein, ohne daß natürlich aus der Gleichheit der Ionisierungsspannung mit Notwendigkeit auf die sekundäre Natur eines dieser Ionen geschlossen werden kann.

Mit Sicherheit kann man jedoch auf die sekundäre Natur der Ionen schließen, wenn man die Druckabhängigkeit zwischen zwei verschiedenen Ionenarten studiert. Entsteht nämlich ein Ion aus einem anderen durch irgend eine Reaktion mit den umgebenden Molekülen, so ist die Zahl y der sekundär gebildeten Ionen proportional der Zahl z der primär gebildeten Ionen, also $y = bz$. Da nun die sekundäre Ionenbildung durch Zusammenstöße der primären Ionen mit dem Molekülen des umgebenden Gases vor sich geht, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein primäres Ion ein neues Ion bildet, proportional dem Gasdruck, also ist b mit p proportional. Es muß also das Intentitätsverhältnis des sekundären Ions zu dem primären Ion mit dem Druck abnehmen. Nach diesen beiden Methoden wurden nun die Ionen des Wasserstoffs untersucht.

Bevor wir darauf eingehen, wollen wir noch einiges über das Auftreten des Ions mit der angeblichen Masse $M/2$ bemerken. Es ist ja wohl bekannt, daß nach unserer Methode niemals mit Sicherheit die Masse eines

[1]) Unter Reaktion verstehen wir hier auch die Dissoziation eines Molekülions beim Zusammenstoß mit irgend einem Gasmolekül.

Ions bestimmt werden kann. Es wird vielmehr immer nur das Verhältnis E/M bestimmt. Man könnte also auch ebensogut sagen, daß das Ion mit der Masse $M/2$ ein Ion mit der doppelten Ladung, aber mit der Masse M ist. Es gibt aber noch eine andere Möglichkeit, die uns ein Maximum der Masse $M/2$ vortäuschen könnte. Zerfällt nämlich ein H_2^+-Ion beim Durchfliegen des Raumes R_2 (nach Passieren des elektrischen Feldes und vor Passieren des Magnetfeldes) aus irgend einem Grunde (vielleicht durch einen Zusammenstoß) in ein Atomion und ein neutrales Atom, und wird bei diesem Prozeß die Bewegungsrichtung und die Geschwindigkeit des Atomions nur unwesentlich geändert, so haben diese Atomionen zwar dieselbe Bewegungsrichtung wie die, die schon in dem Raume R_1 entstanden sind, aber die Geschwindigkeit dieser in R_2 gebildeten Atomionen ist im Verhältnis $\sqrt{2}$ kleiner, als die der übrigen Atomionen. Diese Ionen passieren also das Magnetfeld mit kleinerer Geschwindigkeit als die übrigen Atomionen und werden infolgedessen im Magnetfeld auch stärker abgelenkt. Und zwar werden alle diese Ionen, wie man leicht einsehen kann, gerade an einer Stelle auftreffen, wo Ionen hingelangen würden, die von Anfang an eine Masse $M/2$ besäßen. Natürlich werden, wenn ein solcher Zerfall aus zwei Ionen eintritt, diese nicht nur auf dem Wegstück zwischen magnetischen und elektrischem Felde gebildet werden, sondern sie werden auch innerhalb des magnetischen und elektrischen Feldes entstehen, und diese dort entstehenden Ionon werden nicht nur auf die Stelle $M/2$ auftreffen, sondern werden von der Stelle $M/2$ anfangend an Stellen auftreffen, die scheinbar größeren Massen entsprechen. Wenn eine Ionenart tatsächlich auf diese Weise zustande kommt, so müßten diese Ionen die gleiche Anregungsspannung zeigen. In den folgenden Messungen wurde auch die Natur dieser Ionenart mit der scheinbaren Masse $M/2$ näher untersucht.

Messung der Ionisierungsspannung. Wir gehen nunmehr zur Untersuchung der Frage nach der Ionisierungsspannung der Ionen über. Es wurde gefunden, daß die Ionisierungsspannung aller Ionenarten in der Nähe von 16 Volt liegt. Bei der Messung der Ionisierungsspannung ist es nun nicht möglich, ohne weiteres den absoluten Wert derselben zu bestimmen, da in dem Raume, den die Elektronen und Ionen passieren, Kontaktpotentiale herrschen, deren Größe vom Druck und von der Temperatur des Glühdrahtes abhängen. Es lassen sich daher immer nur sauber die Differenzen zwischen zwei Ionisierungsspannungen bestimmen, indem man nämlich unter völlig konstanten Bedingungen einzig und allein die die Elektronen beschleunigende Spannung varriiert. Um also die Ionisierungsspannung eines Ions zu messen, muß man die Apparatur erst

sozusagen durch ein anderes Ion, dessen Ionisierungsspannung man kennt, eichen. Wir haben zunächst auf die exakte Bestimmung der Ionisierungsspannung der Wasserstoffionen verzichtet, weil die zur Eichung unserer Anordnung benötigte Menge Helium nicht zur Verfügung stand. Die Differenzen in den Ionisierungsspannungen der verschiedenen Ionenarten des Wasserstoffs ließen sich aber ziemlich genau bestimmen, indem wir bei einem möglichst konstant gehaltenen Druck und Heizstrom des Glühdrahtes für verschiedene Werte der Beschleunigungsspannung die jeweilige Intensität der verschiedenen Ionenmaxima bestimmten. Dabei wurde, um jede mögliche Störung auszuschalten, eine bestimmte Elektronenspannung eingestellt und für diese nacheinander die Intensität der verschiedenen Maxima bestimmt. Die so erhaltenen Resultate sind in den Kurven 4 bis 6 wiedergegeben. Die Kurven in Fig. 4 stellen die Intensitäten von H_2^+ und H_3^+ dar. Es zeigt sich deutlich, daß die Ionisierungsspannungen dieser beiden Ionen, soweit die Messungsgenauigkeit überhaupt reichte, zusammenfallen. Für die beiden Ionenarten H_2^+ und H_1^+ ergibt sich aus Fig. 5, daß dieselben offenbar auch sehr nahe beieinander liegen [1]). Wegen der geringen Intensität der H_1^+-Ionen ließ sich allerdings in diesem Falle die Übereinstimmung nicht mit völliger Sicherheit feststellen, zumal die H_1^+-Kurve sich außerordentlich eng an die Volt-Achse anschließt. Eine solche Übereinstimmung ließe sich mit größerer Sicherheit feststellen, wenn man an Stelle der Intensitätskurve der einzelnen Ionen das Intensitätsverhältnis der beiden Ionenarten als Funktion der Elektronenspannung auftrüge. Hier ist davon abgesehen worden, weil die Messung der kleinsten H_1^+-Intensität nicht mit genügender Genauigkeit durchführbar war. Solche Messungen, und zwar mit verschiedenem Empfindlichkeitsbereich des Elektrometers für die beiden Ionenarten, sind im Gange. Diese Messungen werden dann auch noch die weitere Frage klären können, ob nämlich in der H_1^+-Kurve ein Knickpunkt vorhanden ist, d. h. ob sich vielleicht über die Intensitätskurve der H_1^+-Ionen,

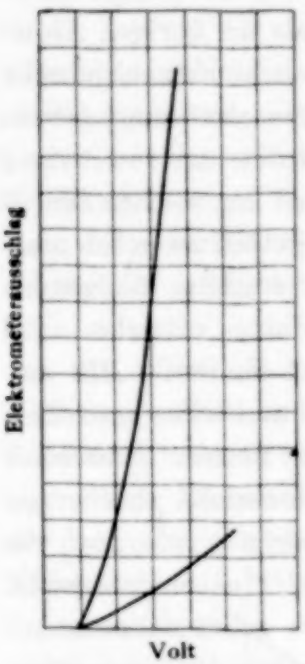


Fig. 4. Verschwindekurve für H_3^+, gemessen gegen H_2^+ (obere Kurve: H_2^+; untere: H_3^+).

[1]) In der Originalaufnahme tritt dies noch deutlicher hervor.

die durch sekundäre Ursachen gebildet wurden, auch noch ein Ionenanteil überlagert, der auf primäre H_1^+-Ionenbildung zurückzuführen ist. Bis zu diesem Punkt, an dem primäre Ionenbildung einsetzen würde, müßte das Intensitätsverhältnis H_1^+ zu H_2^+ konstant sein und dann plötzlich ansteigen. Die aufgenommenen Kurven lassen eine solche Möglichkeit nicht als ausgeschlossen erscheinen, ohne daß aber auf diesen Punkt hier näher eingegangen werden kann.

Schließlich haben wir noch die Ionisierungsspannung des Ions mit der scheinbaren Masse $M/2$ untersucht. Allerdings wählten wir hier zur Vergleichsmessung nicht die Ionen H_2^+, sondern H_1^+, weil das Intensitäts-

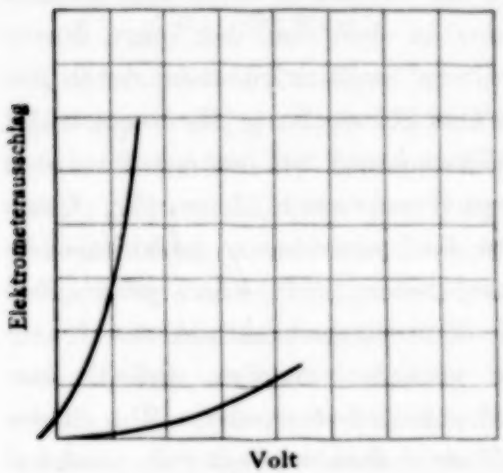


Fig. 5.
Verschwindekurve für H_1^+, gemessen gegen H_2^+ (obere Kurve: H_2^+; untere: H_1^+).

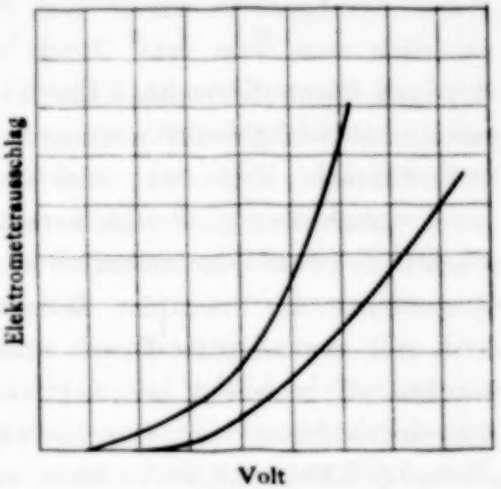


Fig. 6.
Verschwindekurve des $H_{1/2}^+$, gemessen gegen H_1^+ (obere Kurve: H_1^+; untere $H_{1/2}^+$).

verhältnis $H_{1/2}^+$ zu H_2^+ für die Messung zu ungünstig ist. Das Messungsergebnis ist durch die Kurven der Figuren dargestellt. Aus diesen Kurven scheint man entnehmen zu können, daß die Ionisierungsspannung dieser beiden Ionenarten nicht zusammenfällt, sondern daß $H_{1/2}^+$ erst bei merklich höherer Spannung auftritt. Es wäre ja immerhin noch möglich, daß auch die $H_{1/2}^+$-Kurve sich sehr eng an die Volt-Achse anschließt. Auf alle Fälle scheint aber das Intensitätsverhältnis von $H_{1/2}^+$ zu H_1^+ mit abnehmender Spannung stark abzufallen. Damit würde die einfache Erklärung für die Bildung von $H_{1/2}^+$ hinfällig sein, man müßte vielmehr dann, wenn man an einer ähnlichen Erklärungsweise festhalten will, annehmen, daß der Zerfall des H_2^+-Moleküls erst dann in merklicher Größe auftritt, wenn bei der Ionisierung das H_2^+-Ion selbst noch mehr Energie aufnimmt. Aber auch hier wollen wir mit größerer Elektrometerempfindlichkeit

arbeiten, um diesen Punkt völlig sicherzustellen. Aus der Messung der Ionisierungsspannung ergab sich also, daß die Ionenarten H_2^+ nnd H_3^+ dieselbe Ionisierungsspannung haben. Bei H_2^+ und H_1^+ ließ sich eine solche Übereinstimmung nur mit Sicherheit bis auf einige zehntel Volt festlegen. $H_{1/2}^+$ scheint dagegen in merklicher Intensität erst bei etwas höherer Spannung aufzutreten.

Die Messung der Druckabhängigkeit. Wir gehen nunmehr zu den Messungen der Druckabhängigkeit der verschiedenen Ionenarten über. Es ist nun klar, daß, wenn man den Druck im Ionisationsraum vermindert, auch der Druck in dem übrigen Teil der Apparatur in entsprechender Weise herabgesetzt wird. Nun hängt die Intensität eines Ionenstrahls natürlich auch von dem Druck ab, der in dem von den Ionen durchflogenen Raum herrscht. Eine Anzahl von Ionen wird stets durch Zusammenstöße abgelenkt werden und so eine Schwächung des Ionenstrahls herbeiführen. Und zwar wird diese Schwächung bei den verschiedenen Ionen verschieden groß sein, entsprechend ihrem verschiedenen sog. „Querschnitt", obwohl man natürlich nicht für die Ionen den sog. gaskinetischen Querschnitt der neutralen Moleküle annehmen darf. Auf jeden Fall wird mit verändertem Druck auch das Intensitätsverhältnis der Ionenmaxima allein schon aus dem Grunde verändert werden, daß die verschiedenen Ionen auch verschieden stark adsorbiert werden. Um diesen störenden Effekt möglichst klein zu machen, haben wir mit dem zunächst verwendeten höchsten Druck begonnen, und wenn nun der Druck in dem Ionisationsraum vermindert wurde, wurde in der übrigen Apparatur durch Regulierung der Pumpgeschwindigkeit der Druck konstant auf dem anfänglichen Werte gehalten. Ein verschiedenes Adsorptionsvermögen für die einzelnen Ionensorten kam jetzt also nicht mehr in Frage. Dagegen könnte eine Verschiebung in dem Intensitätsverhältnis der Ionen außer durch sekundäre Ionenbildnng noch dadurch hervorgerufen werden, daß die Anzahl Ionen, die auf die Platte P_1 treffen, auch noch vom Drucke abhängen. Doch wird dadurch eine wesentliche Verschiebung in dem Intensitätsverhältnis wohl nicht auftreten.

Alle vorgenommenen Messungen ergaben, daß sowohl das Intensitätsverhältnis H_1^+ zu H_2^+ wie H_3^+ zu H_2^+ mit abnehmendem Druck stark abnahmen. Daraus folgt zunächst, daß die beiden Ionenarten H_1^+ und H_3^+ wenigstens zum Teil auf sekundäre Ionenbildung zurückzuführen sind. Einige der gemessenen Werte sind in der Tabelle 1 wiedergegeben. Die auffallende Tatsache, daß mit abnehmendem Druck die Gesamtintensität der Ionen, also im wesentlichen die Intensität von H_2^+ nicht auch

wie der Druck abnimmt, beruht darauf, daß durch die Druckänderung die Temperatur des Glühdrahtes (und somit auch die Kontaktpotentiale) sich geändert hat, so daß dadurch ein Anwachsen der Ionenintensität trotz Druckabnahme verständlich wird. Die oben genannten Intensitätsverhältnisse haben aber stets abgenommen, und daraus folgt, daß die H_1^+ und H_3^+-Ionen wenigstens z. T. sekundärer Natur sind.

Tabelle 1.

Druck	H_1^+	H_3^+	H_2^+
$1{,}0 \cdot 10^{-2}$ mm . . .	22	135	500
$0{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm . . .	8	40	600
$0{,}1 \cdot 10^{-2}$ mm . . .	1—1,5	2	130

Als bildende Reaktion für die H^+-Ionen kann wohl nur die Reaktion $H_2^+ + H_2 = H_1^+ + H_1 + H_2$ in Frage kommen. Außerdem können natürlich noch primär H_1^+-Ionen gebildet werden. Es sollte also das Verhältnis H_1^+ zu H_2^+ entweder proportional mit dem Drucke oder etwas weniger stark abnehmen, je nachdem, welcher Bruchteil der H_1^+-Ionen auf primäre Ionenbildung zurückzuführen ist.

Komplizierter liegen die Verhältnisse bei den H_3^+-Ionen. Die Versuche zeigen, daß auch das Verhältnis H_3^+ zu H_2^+ mit dem Drucke abnimmt. Hier sind nun folgende Möglichkeiten für die Ionenreaktion vorhanden. Entweder bildet sich H_3^+ aus einer Reaktion von H_2^+ mit H_2 nach dem Schema: $H_2^+ + H_2 = H_3^+ + H_1$. Dann ist zu erwarten, daß das Verhältnis H_3^+ zu H_2^+ ungefähr proportional mit dem Drucke abnimmt. Weiter ist folgende Möglichkeit zu erwähnen, daß nämlich H_3^+ sich durch Anlagerung von H_1^+ an ein neutrales H_2 bildet. Werden die H_1^+-Ionen alle sekundär gebildet, so ist offensichtlich, daß das Verhältnis H_3^+ zu H_2^+ ungefähr quadratisch mit dem Drucke abnehmen muß, weil nämlich das Verhältnis der insgesamt gebildeten H_1^+-Ionen zu der Anzahl der gebildeten H_2^+-Ionen mit dem Drucke abnimmt und dann wieder das Verhältnis H_3^+ zu H_1^+ ebenfalls proportional mit dem Drucke abnimmt. Bei letzterem Falle ist noch zu bedenken, daß es sehr wohl vorkommen kann, daß die Intensität der H_3^+-Ionen größer ist, als die der gemessenen H_2^+-Ionen, wenn nämlich soviel Zusammenstöße stattfinden, daß fast alle H_1^+-Ionen umgewandelt werden. Mit abnehmendem Druck kann nur dadurch eine Verstärkung der relativen H_1^+-Intensität auftreten, weil nun weniger H_1^+-Ionen in H_3^+ umgewandelt werden und daher die zunächst gebildeten H_1^+-Ionen auch als H_1^+-Ionen gemessen werden. Durch diesen Umstand kann es daher ebenfalls bedingt

werden, daß das Verhältnis H_1^+ zu H_2^+ nicht proportional mit dem Drucke, sondern schwächer abnimmt. Schließlich ist noch folgender Fall zu berücksichtigen: Die H_1^+-Ionen werden primär gebildet, die H_3^+-Ionen entstehen sekundär aus den H_1^+-Ionen, Dann ist es augenscheinlich, daß das Verhältnis der gemessenen Intensität von H_3^+ zu H_2^+ ebenfalls angenähert mit dem Drucke abnimmt. Es ist natürlich auch möglich, daß alle drei genannten Fälle zusammen vorkommen. Die Messungen lassen noch nicht eindeutig eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Möglichkeiten treffen. Es scheint aber so zu sein, daß das Verhältnis von H_3^+ zu H_2^+ ungefähr proportional mit dem Drucke abnimmt, sicherlich nicht sehr viel stärker. Da nun die Bildung von H_1^+ sicherlich zum großen Teil sekundärer Natur ist, scheint es so, daß H_3^+ direkt aus H_2^+ gebildet wird. Andernfalls müßte die Druckabhängigkeit stärker sein, als man sie gefunden hat. Ein Teil der H_3^+-Ionen könnte auch noch von der Reaktion $H_1^+ + H_2 = H_3^+$ herrühren.

Die Messungen ergaben ferner, daß die relative Intensität von H_1^+ zu H_2^+ schwächer als proportional mit dem Drucke abfällt. Dies könnte auf primäre H_1^+-Bildung zurückzuführen sein. Im einzelnen müssen die Verhältnisse noch durch genaue Messungen geklärt werden.

Messung an dem Ion $H_{1/2}^+$. Wir gehen nunmehr zu der Betrachtung des Ions mit der scheinbaren Masse $M/2$ über. Hier ist eine Druckabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der beiden Ionenarten nicht zu erwarten. Wenn aber das Auftreten dieses Maximums auf den Zerfall von H_2^+-Ionen durch Zusammenstöße in dem Raume R_2 zurückzuführen ist, dann müßte man erwarten, daß das Verhältnis $H_{1/2}^+$ zu H_2^+ mit dem Drucke in diesem Raume abnimmt. Und zwar müßte man wohl zunächst erwarten, daß es nahezu mit dem Drucke proportional anwächst. Um diese Folgerung zu prüfen, haben wir unter konstant gehaltenen Bedingungen in dem Raume R_1 allein den Druck in dem mittleren Raume variiert. Und zwar beim oberen Druck von etwa $^2/_{1000}$ mm in dem mittleren Raume den Druck im Verhältnis 1 : 10 variiert. Dabei hätte die relative Intensität von $H_{1/2}^+$ etwa auf den 10 fachen Wert ansteigen müssen. Wie die Tabelle 2 zeigt, stieg sie nur etwa um das 1,25 fache. Also viel zu wenig.

Tabelle 2.

Druck	H_1^+	$H_{1/2}^+$
$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	22	10
$8{,}0 \cdot 10^{-4}$	26	14
$18 \cdot 10^{-4}$	42	25

Man könnte hier noch den Einwand machen, daß vielleicht in dem mittleren Raume Quecksilberdampfdruck vorhanden gewesen wäre. Aber auch diese Annahme vermag die erhaltenen Versuchsergebnisse wohl nicht zu deuten, denn erstens war in dem mittleren Raume Quecksilberdampf nur dadurch vorhanden, daß etwas von dem Manometer hinüberdestillierte. Nun lag aber unmittelbar an diesem Raume das Ausfriergefäß mit flüssiger Luft, so daß der Quecksilberdampf in diesem Raume sicherlich erheblich unter dem Sättigungsdrucke war[1]). Es ist daher auch unter Berücksichtigung dieses Umstandes das geringe Anwachsen der $H^+_{1/2}$ nicht recht zu erklären. (Selbst dann nicht, wenn wir den Quecksilberdampfdruck mit etwa $^1/_{1000}$ mm annehmen würden. Und dieser Dampfdruck ist sicherlich zu groß.) Aus den Versuchen scheint also zu folgen, daß die oben gegebene einfache Erklärungsweise nicht zutrifft. Wie auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Befundes das Auftreten dieses Maximums zu erklären ist, bzw. wie die vorgeschlagene Deutungsweise zu modifizieren ist, wollen wir hier nicht näher erörtern, sondern verschieben, bis unsere noch im Gange befindlichen Untersuchungen weiteres Material geliefert haben. Nur auf eine Möglichkeit der Entstehung dieses Maximums sei hier noch hingewiesen.

Es wäre denkbar, daß H_2-Moleküle bei ihrer Ionisation zu H^+_2-Ionen außer der zu dieser Ionisation notwendigen Energie noch etwas mehr Energie (etwa in Form von Kernschwingungsenergie) aufnehmen, und daß diese Moleküle dann spontan, nicht durch Zusammenstöße, zerfallen[2]). Man könnte dies an folgender Überlegung prüfen: Zerfallen diese Moleküle tatsächlich spontan, so wird die Zahl der Moleküle in dem in Betracht kommenden Raume zwischen magnetischen und elektrischen Feldern proportional der Zeit sein, die die Moleküle dort verbringen. Läßt man die Moleküle daher durch Anlegung größerer elektrischer Felder schneller den Raum durchqueren, so werden sie kürzere Zeit dort verweilen, und es werden daher weniger Moleküle dort zerfallen, also sich weniger Ionen mit der scheinbaren Masse $M/2$ bilden. Um die Abhängigkeit der relativen Intensität dieser Ionen von dem elektrischen Felde zu bestimmen, müssen natürlich alle störenden Effekte sorgfältig vermieden werden. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

[1]) Daß der Quecksilberdampf sehr gering ist, folgt schon daraus, daß in dem oberen Raume, in dem der Quecksilberdampfdruck erheblich größer war, infolge der höheren Temperatur des Glühdrahtes, die Ionenstrahlenanalyse selbst ergeben hat, daß nur ganz geringe Quecksilberdampfdrucke vorhanden waren.

[2]) Vielleicht auch durch das Magnetfeld, das mit Annäherung am M wirksam wird.

Zusammenfassung. Das Gesamtbild über die Ionisation des Wasserstoffs durch langsame Elektronen läßt sich nach unseren Versuchen folgendermaßen zusammenfassen: Es entstehen zunächst drei Ionenarten H_1^+, H_2^+, H_3^+, von diesen Ionen ist H_2^+ sicher primär gebildet. H_1^+ und H_3^+ entstehen durch sekundäre Ionenbildung aus H_2^+ (Übereinstimmung der Ionisierungsspannung und die Abnahme der relativen Intensitäten von H_1^+ und H_3^+ mit dem Druck führen zu diesem Resultat). Außerdem lassen unsere Versuche es nicht als ausgeschlossen erscheinen, daß auch noch ein Teil der H_1^+-Ionen primär gebildet wird. Schließlich findet man noch ein Ion mit der scheinbaren Masse $M/2$, welches ein H_1^+-Ion sein könnte, das durch irgend einen Zerfall des H_2^+-Ions entsteht. Die Ionisierungsspannung scheint nicht mit der der übrigen Ionen übereinzustimmen, auch müßte der Zerfall des H_2^+-Ions, der zur Bildung dieser Ionen führt, nahezu von den Zusammenstößen unabhängig sein.

Als die oben mitgeteilten Resultate schon vorlagen, wurden uns zwei Arbeiten von Smyth [1]) und Hogness und Lunn [2]) bekannt, in der die Verfasser im Gegensatz zu ihren früheren Veröffentlichungen nun im wesentlichen zu ähnlichen Resultaten wie wir gelangt sind, so daß das oben gegebene Bild von dem Ionisationsvorgang im Wasserstoff im groben richtig zu sein scheint.

Wir möchten zum Schluß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften dafür ergebenst danken, daß sie die Kosten für die Beschaffung des Elektrometers in freundlicher Weise übernommen hat.

Schließlich ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Rat Haber für die stetige Anteilnahme, die er unserer Untersuchung entgegenbrachte, unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

---

[1]) Phys. Rev. **25**, 452, 1925
[2]) Ebenda **26**, 44, 1925.

Über die Beeinflussung des Leitvermögens wässeriger Lösungen von Jodcadmium und Jodkalium durch Jod.

Von **Heinrich Bruns** in Münster i. W.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 21. September 1925.)

Es wird nachgewiesen, daß Jodzusatz die Leitfähigkeit von wässerigen CdJ_2-Lösungen erhöht, die von KJ-Lösungen erniedrigt und die Erklärung hierfür gegeben. Da Jodzusatz die Aussendung von Ionen aus erhitzten Salzen steigert, so wird der von G. C. Schmidt gefundene Parallelismus zwischen den Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse auftreten, und der Emissionsfähigkeit für Ionen hierdurch bestätigt.

§ 1. Einleitung. Die Frage, ob beim Auflösen von Jod in Jodkalium eine wirkliche Verbindung entsteht, ist viel erörtert worden. Geklärt wurden diese Verhältnisse durch M. Le Blanc und Noyes[1]), die aus der Tatsache, daß Jodzusatz den Gefrierpunkt der wässerigen KJ-Lösung kaum verändert, schlossen, daß sich alles Jod mit Jodkalium verbindet[2]). Aus der starken Verminderung der Leitfähigkeit nach Zusatz von Jod zogen diese Forscher ferner den Schluß, daß sich das Jod mit den Jodionen vereinigt, so daß also die wässerige Lösung die Ionen K^+, J^-, J_2^- und J_3^- usw. enthält.

In einer vor kurzem[3]) erschienenen Arbeit hat G. C. Schmidt nachgewiesen, daß zahlreiche Salze, darunter auch CdJ_2, bei verhältnismäßig niederer Temperatur nur positive Ionen aussenden, die aus den Metallionen bestehen, und ferner gezeigt, daß Zusätze von Brom und Jod die Emissionsfähigkeit stark steigern. Um diese Tatsachen zu erklären, weist G. C. Schmidt darauf hin, daß manche Salze in wässeriger Lösung nicht nur in das Metallion und den negativ geladenen Rest dissoziieren, sondern daß sich größere Ionen bilden; die wässerige Lösung von CdJ_2 z. B. enthält nicht nur CdJ_2-Molekeln, die sich in Cd^+ und J_2^- dissoziieren, sondern auch Molekeln von der Zusammensetzung Cd_3J_6, die sich nach dem Schema spalten:

$$Cd^+ \text{ und } Cd_2J_6^-.$$

---

[1]) ZS. f. phys. Chem. **6**, 401, 1890.

[2]) Ob sich hierbei die Verbindung KJ_3 bildet, welche Johnson (Journ. Chem. Soc. 1877, S. 249) durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure isoliert hat, oder eine andere, ist noch unentschieden.

[3]) Ann. d. Phys. **75**, 337, 1924.

In konzentrierten Lösungen haben wir noch größere Aggregate[1]), wie Cd_4J_8, Cd_5J_{10} usw., die sich spalten in

$$Cd^+ \; Cd_3J_8^-,$$
$$Cd^+ \; Cd_4J_{10}^- \text{ usw.}$$

Von diesen beiden Ionen wandert bei der Elektrolyse fast nur das leichter bewegliche Ion Cd^+, das andere steht beinahe still. Ist nun trotz der großen dissoziierenden Kraft des Wassers die Tendenz zur Komplexbildung beim CdJ_2 in wässeriger Lösung so groß, daß sich Molekularaggregate bilden, so muß dieses erst recht im geschmolzenen Zustand der Fall sein, und wir haben also im geschmolzenen Zustand Aggregate $(CdJ_2)_n$, die zerfallen in Cd^+ und $Cd_{n-1}J_{2n}^-$, von denen fast ausschließlich das Cd-Ion wegen seiner viel größeren Beweglichkeit wandert und emittiert wird. Das geschmolzene Salz verhält sich aber in bezug auf Aussendung von Ionen wie das feste Salz bei hohen Temperaturen. Also haben wir in dem erhitzten, festen Salz ebenfalls Molekularaggregate, die genau nach demselben Schema wie in Lösung zerfallen, d. h. es entsteht ein leichtes Cd-Ion, das wegen seiner großen Beweglichkeit schnell wandert und auch leicht emittiert werden kann, und das schwer bewegliche negative $Cd_{n-1}J_{2n}$-Ion, das sehr langsam wandert und überhaupt nicht oder in verschwindender Menge ausgesandt wird.

Auf Grund dieser Theorie erklärt sich nun der Einfluß der Zusätze von Brom und Jod leicht in folgender Weise. CdJ_2 löst in wässeriger Lösung oder geschmolzen Jod. Bringt man nun in die wässerige Lösung oder in das geschmolzene CdJ_2 Jod, so bildet sich ein komplexes Salz, in analoger Weise, wie sich aus $KJ + J_2$ das komplexe Salz KJ_3 bildet, das, wie bereits erwähnt, in die Ionen K und J_3 zerfällt. Wir haben im festen Cadmiumjodid bei hohen Temperaturen Aggregate $(CdJ_2)_n$. Die Komplexvalenzen halten die Gebilde zusammen. Fügt man nun einen Stoff hinzu, der Komplexe mit dem $(CdJ_2)_n$ zu bilden vermag wie Jod, so werden die Komplexvalenzen des Salzes sich nicht mehr gegenseitig sättigen, sondern sich an dem Jod betätigen. Es zerfällt somit das Komplex durch Aufnahme von Jod nach dem Schema

$$\left((CdJ_2)_{n/2}^- \; (CdJ_2)_{n/2}\right) + 2J_2 = 2(CdJ_2)_{n/2}^- \; J_2.$$

Indem jedes einzelne Aggregat $(CdJ_2)_{n/2}^- \; J_2$ in Cd^+ und den negativ geladenen Rest zerfällt, entstehen doppelt soviel Ionen; damit nimmt die Emissionsfähigkeit zu.

---

[1]) Vgl. E. Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 525, 1859; vgl. auch O. Grotrian, Wied. Ann. **18**, 177, 1883; F. Wershoven, ZS. f. phys. Chem. **5**, 481, 1890.

Es wird somit die Annahme gemacht, daß Halogenzusätze die Anzahl der Ionen steigern. Als Stütze für seine Anschauung führt G. C. Schmidt die Tatsache an, daß Jodzusatz die Leitfähigkeit von AgJ, das unzweifelhaft bei höheren Temperaturen elektrolytisch leitet, vergrößert. Doch liegen hier die Verhältnisse sehr verwickelt, insofern bei niederen Temperaturen wahrscheinlich die Elektrizität zum Teil auch durch Elektronen transportiert wird.

Der Zweck der vorliegenden, von Herrn Prof. Gerhard Schmidt angeregten Arbeit war es zu prüfen, ob tatsächlich entsprechend der Theorie Jodzusatz zu Salzen, welche Komplexaggregate enthalten, die Zahl der Ionen und damit die Leitfähigkeit vergrößert.

Um diese Frage zu entscheiden, erschien zunächst folgender Weg der nächstliegende zu sein. Es wurde zuerst die Leitfähigkeit des festen Salzes bestimmt und darauf Jod hinzugefügt und die Änderung der Leitfähigkeit gemessen. Einige vorläufige Versuche zeigten aber, daß dieser Weg mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden war. Zunächst war es, wie auch aus Versuchen anderer Forscher hervorgeht, sehr schwer, einen einwandfreien Kontakt mit dem Salz herzustellen. Da ferner die Leitfähigkeit bei niederer Temperatur sehr gering war, so mußte bei höherer Temperatur, über 300°, gearbeitet werden. Jetzt verdampfte aber das Jod sehr schnell. Um dies zu verhindern, wurde das Elektrolysiergefäß luftdicht geschlossen; da es überall dieselbe Temperatur haben mußte, da sonst das Jod an den Stellen niederer Temperatur sich ausscheidet, so sprangen die Röhren namentlich an den Einschmelzstellen der Elektroden häufig. Außerdem störte die Leitfähigkeit des Glases. Ich bin daher zu der Untersuchung wässeriger Lösungen übergegangen. Hierbei leitete mich folgender Gesichtspunkt. Die wässerigen Lösungen von KJ und NaJ sind praktisch vollständig in die Ionen K, J bzw. Na, J dissoziiert. Jodzusatz muß also, da sich nur das langsam wandernde J_3-Ion bildet, die Leitfähigkeit stets herabsetzen. Beim CdJ_2 haben wir dagegen in wässeriger Lösung außer den Ionen Cd und Jod Komplexe. Diese werden nach der Theorie gesprengt, die Leitfähigkeit muß also zunehmen. Da sich aber gleichzeitig das langsam wandernde Ion J_3 (oder J_4 usw.) bildet, wird die Leitfähigkeit herabgedrückt. Es ist daher, da diese beiden Faktoren entgegengesetzte sind, beim CdJ_2, wenn überhaupt, nur eine geringe Zunahme oder jedenfalls nur eine kleine Abnahme der Leitfähigkeit zu erwarten im Gegensatz zu den KJ-Lösungen, deren Abnahme beträchtlich sein muß. Da der zu erwartende Effekt somit jedenfalls klein sein wird, mußte die Meßmethode sehr genau

sein und auf die Reinheit der Salze die äußerste Sorgfalt verwandt werden.

§ 2. Löslichkeitsbestimmungen. Bevor an die Leitfähigkeitsmessungen gegangen werden konnte, mußte ich einen Überblick gewinnen, wieviel Salz sich bei den verschiedenen Temperaturen auflöst und wie die Löslichkeit durch Jod beeinflußt wird. Für KJ konnte ich die nötigen Daten aus einer Arbeit von Le Blanc und Noyes entnehmen: In einer einfach normalen Jodkaliumlösung — d. i. eine 16,6 proz. — lösen sich ungefähr 10 Proz. Jod. Nicht geklärt dagegen sind die Verhältnisse beim Jodcadmium.

Die Löslichkeitsbestimmungen von CdJ_2 wurden in kleinen, etwa 10 cm langen und 1 cm weiten Glasröhrchen ausgeführt. Die Röhren wurden etwa 13 cm lang geschnitten, an einem Ende zugeschmolzen und in etwa 3 cm Entfernung vom anderen Ende verengt. In diesen Röhrchen wurde eine bestimmte CdJ_2-Menge abgewogen und mit Hilfe einer feinen Pipette, mit der man gut in das Innere der Röhren gelangen konnte, die entsprechende Menge Wasser hinzugetan und die Röhren an der verengten Stelle abgeschmolzen. In einem Wasserbade, dessen Temperatur langsam gesteigert bzw. vermindert wurde, wurden die so hergestellten Röhren an einem durch einen Motor in Rotation versetzten Rade befestigt, so daß ein gutes Durcheinanderschütteln von ungelöstem CdJ_2 und Wasser erreicht wurde. In der Nähe der Lösungstemperatur wurde die Temperatur nur sehr langsam variiert. Sie wurde so lange vorsichtig erhöht, bis ein letztes Körnchen CdJ_2 ungelöst blieb, dann erniedrigt, bis das Körnchen sichtlich größer wurde. Der Zwischenraum zwischen beiden Grenzen betrug etwa 1,2 bis 1,6°. Als Lösungstemperatur wurde dann die genommen, die um $^2/_3$ dieser Grenzdifferenz höher liegt als die untere Temperatur. Die Löslichkeit bei 0° wurde durch Eindampfen einer mit

Gewichtsprozente CdJ_2	Lösungstemperatur		Gewichtsprozente CdJ_2	Lösungstemperatur	
44,35	21,4	21,2	48,35	50,2	49,7
	20,8			48,6	
45,72	28,6	28,2	50,34	65	64,5
	27,4			63,6	
47,15	40	39,5	51,70	76,2	75,8
	38,6			75	
47,24	41,2	40,7	53,17	87,6	86,8
	39,8			85,2	
			42,36	0	

reichlichem Bodensatz versehenen Lösung, die genügend lange in schmelzendem Eise gestanden hatte, erhalten. Die vorstehende Tabelle enthält die Messungen.

Das von Kahlbaum bezogene Salz wurde jetzt noch einmal umkristallisiert und die Kurve in einigen Punkten auf ihre Genauigkeit geprüft. Es ergab sich vollständige Übereinstimmung mit der ersten Kurve, wie man der folgenden Tabelle entnehmen kann.

Gewichtsprozente CdJ_2	Lösungstemperatur	
44,28	21,6 20,2	21,1
48,44	50,2 48,4	49,6
49,13	56,6 55	56

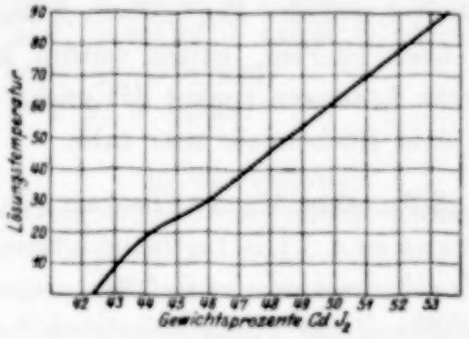


Fig. 1.
Löslichkeit von CdJ_2 in H_2O.

Die Fig. 1 gibt die Versuche wieder.

Zur genaueren Verifizierung des zunächst als unwahrscheinlich erscheinenden Buckels der Kurve bei $\sim$ 44 Proz. wurde noch eine andere Bestimmung mit einer 43,19 proz. CdJ_2-Lösung gemacht. Bei geradlinigem Verlauf der Kurve auch in dem Bereich von 0 bis 25° hätte eine Lösung des Salzes bei 7° eintreten müssen. Bis 11,2° konnte die Badtemperatur gesteigert werden, dann wurde das Bad bis 9,6° gekühlt, wo das bei 11,2° übriggebliebene Kriställchen merklich größer wurde. Als Lösungstemperatur ergab sich somit 10,6°. Dieser Wert paßt gut zu der gezeichneten Kurve. Eine genaue Bestimmung der Beeinflussung der Löslichkeit des CdJ_2 durch Jodzusatz gelang auf diese Weise nicht. Die Lösungen waren bei größerem Jodgehalt so dunkel, daß man die kleinen CdJ_2-Kristalle nicht sehen und somit nicht entscheiden konnte, ob das Salz vollständig gelöst war. Ich verzichte daher darauf, Zahlen mitzuteilen. Es ergab sich als sicheres Resultat, daß die Löslichkeit des CdJ_2 durch Jodzusatz stark herabgesetzt wurde. Da es aber von Wichtigkeit war, um den gewünschten Effekt zu erhalten, konzentrierte Lösungen von CdJ_2 anzuwenden und möglichst große Mengen Jod hinzuzufügen, wurden die für die Leitfähigkeitsmessungen benötigten Lösungen in folgender Weise hergestellt. Es wurde zunächst zu einer Lösung von bestimmter CdJ_2-Konzentration eine geringe Menge Jod hinzugefügt, die sich leicht löste, und die Leitfähigkeit gemessen. Darauf wurde der Jodgehalt

gesteigert, bis man sehr nahe an die Höchstgrenze kam. So versuchte ich z. B. bei der 20 proz. CdJ_2-Lösung, 1,5 Proz. Jod zum Lösen zu bringen. Es gelang dies nur durch langes Erwärmen bis ungefähr 50°, während sich beim Erkalten der Lösung das Jod wieder in feinen Kriställchen abschied. Die Lösung war also an Jod zu konzentriert, um auf Leitfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur untersucht werden zu können. Es wurde daher der Gehalt an Jod herabgesetzt. Bei 0,3 Proz. war sicher alles Jod gelöst. Die gelöste Menge ist also viel kleiner als bei KJ, wo über 10 Proz. gelöst werden kann. Bei den weiter unten untersuchten Lösungen kommt der angegebene höchste Gehalt an zugesetztem Jod dem Höchstmaße sehr nahe.

§ 3. Die Versuchsanordnung für die Leitfähigkeitsmessungen. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in bekannter Weise mit zwei verschiedenen Gefäßen ausgeführt: Das erste hatte zwei größere, eingeschmolzene Platinblechelektroden, das zweite war von veränderlicher Kapazität. Die spezifischen Gewichte wurden mit dem Pyknometer der Sprengel-Ostwaldschen Form gefunden. Die Salze waren mehrere Male umkristallisiert, zudem vor Licht, ebenso wie die Lösungen, geschützt. Das Jod war durch mehrfache Sublimation gereinigt. In Wasser suspendiert, erhöhte es die Leitfähigkeit des Wassers kaum. Die Leitfähigkeit des benutzten Wassers betrug 0,000 005 32; nach Jodzusatz betrug sie 0,000 006 39.

§ 4. Die Messungen. In den folgenden Tabellen, welche die ausgeführten Messungen wiedergeben, bedeutet T die Beobachtungstemperatur, $\varkappa$ die Leitfähigkeit im eigentlichen Sinne und $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ das Äquivalentvermögen. Für die Berechnung des Äquivalentleitvermögens der Jodjodsalzlösungen ist hierbei das Äquivalentgewicht des betreffenden Jodsalzes zugrunde gelegt. s sind die für die angegebenen Temperaturen T berechneten spezifischen Gewichte der Lösungen. Sie wurden tatsächlich nicht bei denselben Temperaturen gefunden, die in den Tabellen angegebenen Werte sind vielmehr aus den gezeichneten Kurven interpoliert. Jeder einzelnen Tabelle ist fernerhin je ein Wert der Äquivalentkonzentration η für 18° und des Temperaturkoeffizienten $\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$ für den Bereich von 18 bis 26° hinzugefügt. Für den Temperaturkoeffizienten genügte dieser eine Wert vollständig, da sich aus den Zeichnungen ergibt, daß die Kurven einen annähernd geradlinigen Verlauf

CdJ_2, 5 Proz.; $1000\ \eta_{18} = 0{,}285$.

a) Ohne Jod. b) 0,097 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18	61,27	1,0421	21,53	18,05	62,06	1,0427	21,80
25,6	73,25	1,0400	25,80	26	74,76	1,0406	26,31
30	81,0	1,0388	28,56	30,65	82,50	1,0393	29,07
34,9	89,01	1,0372	31,43	35,1	89,96	1,0378	31,75
39,7	97,61	1,0361	34,50	39,5	97,34	1,0362	34,41
44,7	105,52	1,0337	37,39	44,2	105,39	1,0344	37,32

Grotrian: $10^4\ \varkappa_{18} = 60{,}9$; $s_{18} = 1{,}0425$.

a) T. K. = 0,0263; b) T. K. = 0,0256.

c) 0,2 Proz. Jod. d) 0,3 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
19,3	63,27	1,0432	22,21	20,3	64,81	1,0437	22,74
25,35	72,82	1,0417	25,60	25,2	72,38	1,0425	25,43
30,1	80,51	1,0403	28,34	30,5	80,39	1,0410	28,28
35	88,56	1,0388	31,22	34,7	87,63	1,0396	30,87
39,35	95,02	1,0371	33,56	39,8	96,17	1,0377	33,94
44,5	103,94	1,0351	36,78	44,45	103,39	1,0359	36,55

c) T. K. = 0,0257; d) T. K. = 0,0261.

e) 0,4 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
19,25	64,03	1,0447	22,45	34,7	89,22	1,0403	31,41
25,6	74,14	1,0431	26,03	39	96,55	1,0387	34,04
29,8	80,32	1,0419	28,23	44,2	105,03	1,0366	37,11

T. K. = 0,0256.

zeigen. In Zukunft wird der Einfachheit halber der Temperaturkoeffizient nur mit T. K. bezeichnet werden.

Zum Vergleich sind außerdem jeder Tabelle die von Kohlrausch bzw. Grotrian gefundenen Werte des Leitvermögens und des spezifischen Gewichts bei 18° beigefügt. Die durch meine Versuche gefundenen Werte zeigen dabei eine für den Zweck dieser Arbeit ausreichende Übereinstimmung mit den von Grotrian und von Kohlrausch angegebenen Werten [1]). Es weichen nur die Werte der Leitfähigkeit für die 30- und 40 proz. Jodkaliumlösung etwas mehr als sonst voneinander ab. An den Lösungen selbst kann das nicht gelegen haben, denn die spezi-

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 147.

CdJ_2, 10 Proz.; $1000\ \eta_{18} = 0{,}594$.

a) Ohne Jod. b) 0,14 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$A = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 . \varkappa$	s	$A = \frac{\varkappa}{\eta}$
18	100,1	1,0880	16,84	19,8	104,19	1,0891	17,52
24	113,78	1,0864	19,18	25,15	116,43	1,0877	19,60
28,9	126,28	1,0848	21,32	29,25	125,27	1,0864	21,16
33,4	137,64	1,0833	23,27	34,2	137,09	1,0846	23,15
39	151,7	1,0810	25,70	39,8	150,49	1,0823	26,06
44,4	164,63	1,0786	27,95	44,2	160,09	1,0812	27,11

Grotrian: $10^4\ \varkappa_{18} = 103{,}9$; $s_{18} = 1{,}0883$.

a) T. K. = 0,0244; b) T. K. = 0,0231.

c) 0,3 Proz. Jod. d) 0,5 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$A = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 . \varkappa$	s	$A = \frac{\varkappa}{\eta}$
19,2	108,77	1,0907	18,26	19,45	102,94	1,0923	17,26
25,5	125,52	1,0889	21,11	25,8	125,02	1,0906	20,99
30,4	138,91	1,0874	23,39	30,4	135,99	1,0890	22,87
35	151,1	1,0857	25,49	35,1	145,16	1,0872	24,45
39,05	162,67	1,0841	27,48	39,8	157,26	1,0854	26,53
43,85	176,57	1,0819	29,89	44	166,62	1,0836	28,16

c) T. K. = 0,0254; d) T. K. = 0,0253.

CdJ_2, 20 Proz.; $1000\ \eta_{18} = 1{,}304$.

a) Ohne Jod. b) 0,3 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$A = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 . \varkappa$	s	$A = \frac{\varkappa}{\eta}$
18,2	183,3	1,1941	14,05	17,9	184	1,1968	14,08
24,8	213,2	1,1917	16,38	25,1	215,8	1,1944	16,54
30,5	238,3	1,1893	18,35	30	238,3	1,1924	18,30
35,5	262,3	1,1871	20,23	34,5	257,4	1,1904	19,80
40,1	280,8	1,1849	21,70	40,1	284,5	1,1878	21,93
44,3	300,06	1,1829	23,23	44,6	304,9	1,1854	23,55

Grotrian: $10^4\ \varkappa_{18} = 186$; $s_{18} = 1{,}1943$.

a) T. K. = 0,0243; b) T. K. = 0,0245.

c) 1 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$A = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 . \varkappa$	s	$A = \frac{\varkappa}{\eta}$
18,2	187,7	1,2030	14,29	35	264,8	1,1963	20,27
25,5	221	1,2004	16,86	40,05	289,1	1,1939	22,17
30,4	244,1	1,1983	18,65	44,7	309,5	1,1914	23,79

T. K. = 0,0250.

CdJ_2, 30 Proz.; $1000\,\eta_{18} = 2{,}167$.

a) Ohne Jod. b) 0,5 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18,2	255	1,3224	11,77	18,2	254,9	1,3274	11,72
24,7	294,1	1,3194	13,61	25,3	298,9	1,3242	13,78
30,6	332	1,3164	15,39	30,6	332	1,3214	15,34
35,6	360,8	1,3138	16,76	35,5	362,2	1,3186	16,77
40,35	392,4	1,3111	18,27	39,3	384,6	1,3165	17,83
44,6	418,1	1,3085	19,50	45,3	425,1	1,3128	19,77

Grotrian: $10^4 \varkappa_{18} = 254$; $s_{18} = 1{,}3228$.

a) T. K. = 0,0236; b) T. K. = 0,0245.

c) 1,2 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18,5	257,9	1,3335	11,80	35,15	361,9	1,3252	16,67
25,2	300,1	1,3305	13,77	40	392,7	1,3223	18,13
30,6	334,1	1,3276	15,36	44,5	423,9	1,3195	19,61

T. K. = 0,0246.

CdJ_2, 40 Proz.; $1000\,\eta_{18} = 3{,}234$.

a) Ohne Jod. b) 0,5 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18,1	300,4	1,4806	9,29	18,1	301,6	1,4862	9,29
25	350,9	1,4766	10,88	25,2	354,2	1,4822	10,94
30,45	393,4	1,4731	12,23	28,75	381,5	1,4800	11,8
34,6	424,1	1,4703	13,21	34,45	426,2	1,4760	13,22
40,55	472,4	1,4661	14,68	39,9	470,5	1,4721	14,63
44,6	505,4	1,4631	15,81	44,4	507,9	1,4687	15,83

Grotrian: $10^4 . \varkappa_{18} = 303$; $s_{18} = 1{,}4816$.

a) T. K. = 0,0245; b) T. K. = 0,0255.

c) 1,2 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18	300,9	1,4926	9,23	34,7	428,4	1,4822	13,23
25,2	354,2	1,4884	10,89	40,3	475,1	1,4782	14,71
30,5	396,8	1,4851	12,23	44,75	512,2	1,4749	15,90

T. K. = 0,0255.

fischen Gewichte zeigen gute Übereinstimmung. Da aber Kohlrausch selbst angibt [1]), daß die Leitfähigkeitsmessungen seiner beiden Lösungen mit dem Dynamometer zwischen kleinen Elektroden gemacht wurden und deshalb „geringere Genauigkeit" beanspruchen, so dürften meine Werte wohl die genaueren sein.

Durch graphische Interpolation wurden die folgenden Werte erhalten:

CdJ_2, 5 Proz.

T	rein	0,097 Proz. Jod	0,2 Proz. Jod	0,3 Proz. Jod	0,4 Proz. Jod
20	0,006 42	0,006 50	0,006 46	0,006 40	0,006 50
25	0,007 26	0,007 32	0,007 22	0,007 20	0,007 30
30	0,008 10	0,008 14	0,008 02	0,007 98	0,008 14
35	0,008 94	0,008 98	0,008 86	0,008 82	0,008 98
40	0,009 78	0,009 82	0,009 64	0,009 64	0,009 82
45	0,010 60	0,010 66	0,010 46	0,010 42	0,010 64

CdJ_2, 10 Proz. CdJ_2, 20 Proz.

T	rein	0,14 Proz. Jod	0,3 Proz. Jod	0,5 Proz. Jod	rein	0,3 Proz. Jod	1 Proz. Jod
20	0,010 50	0,010 46	0,011 08	0,010 80	0,019 20	0,019 38	0,019 56
25	0,011 72	0,011 60	0,012 40	0,012 10	0,021 42	0,021 62	0,021 88
30	0,012 94	0,012 74	0,013 76	0,013 34	0,023 64	0,023 86	0,024 20
35	0,014 16	0,013 88	0,015 10	0,014 56	0,025 86	0,026 12	0,026 48
40	0,015 36	0,015 04	0,016 56	0,015 80	0,028 08	0,028 34	0,028 86
45	0,016 58	0,016 16	0,018 00	0,017 02	0,030 28	0,030 62	0,031 12

CdJ_2, 30 Proz. CdJ_2, 40 Proz.

T	rein	0,5 Proz. Jod	1,2 Proz. Jod	rein	0,5 Proz. Jod	1,2 Proz. Jod
20	0,026 60	0,026 64	0,026 80	0,031 44	0,031 54	0,031 54
25	0,029 60	0,029 76	0,029 90	0,035 10	0,035 40	0,035 40
30	0,032 70	0,032 82	0,033 06	0,039 00	0,039 30	0,039 30
35	0,035 80	0,035 96	0,036 24	0,042 80	0,043 10	0,043 30
40	0,038 94	0,039 10	0,039 40	0,046 82	0,047 10	0,047 40
45	0,042 04	0,042 22	0,042 80	0,050 80	0,051 20	0,051 40

Aus den Tabellen und der Fig. 2 ergibt sich:

1. Bei kleinen CdJ_2-Konzentrationen (5 Proz.) wird die Leitfähigkeit durch Jodzusätze, deren Prozentgehalt wegen der geringen Löslichkeit ebenfalls nur klein sein darf, kaum verändert.

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 144.

2. Bei größeren CdJ_2-Konzentrationen wird die Leitfähigkeit durch Jodzusätze stets erhöht, und zwar im allgemeinen um so mehr, je größer die Menge des zugesetzten Jods ist.

§ 5. Beeinflussung des Leitvermögens wässeriger Jodkaliumlösungen durch Zusatz von Jod. Im Anschluß an die vorstehenden Messungen wurden noch solche mit Jodkaliumlösungen ausgeführt, um zu prüfen, ob hier, wie es die Theorie verlangt, die Änderung der Leitfähigkeit stets gerade entgegengesetzt ist wie beim CdJ_2. Es wurden untersucht die 10-, 30- und 40 proz. Lösung und je zwei Reihen mit Jodzusatz ausgeführt. Zunächst werden die bei den Versuchen gefundenen Daten selbst mitgeteilt — die spezifischen Gewichte wieder interpoliert — und danach auch die für 20, 25° usw. interpolierten Werte.

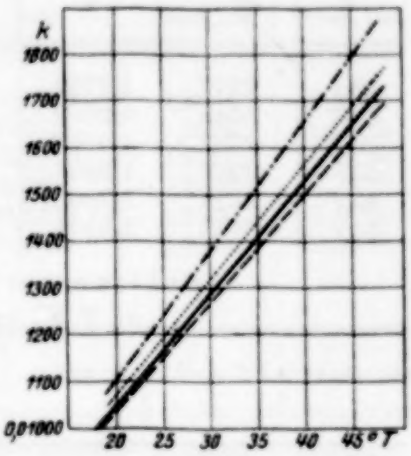


Fig. 2. CdJ_2, 10 Proz.
——— ohne Jod.
– – – – – 0,14 Proz. Jod.
– · – · – · 0,3 „ „
····· 0,5 „ „

K J, 10 Proz.; $1000\,\eta_{18} = 0{,}648$.

a) Ohne Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18	683,5	1,0762	105,4
24,6	775,4	1,0748	119,8
30,35	853	1,0729	132
35,3	923,8	1,0709	143,2
40,2	993,3	1,0688	154,3
44,7	1054,8	1,0668	164,2

b) 1 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18,3	674	1,0864	103,2
24,5	760	1,0828	116,5
29,7	828,8	1,0810	127,3
34,65	901,2	1,0792	138,6
40,2	979,4	1,0769	151
44,7	1038	1,0750	160,3

Kohlrausch: $10^4 . \varkappa_{18} = 680$; $s_{18} = 1{,}0762$.
a) T. K. = 0,0202; b) T. K. = 0,0203.

c) 5 Proz. Jod.

T	$10^4 . \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18,5	625,1	1,1183	92,8
24,5	699,4	1,1164	104
30,5	777,4	1,1141	115,8
34,6	829,8	1,1125	123,8
39,7	900	1,1101	134,6
44,8	968,5	1,1075	145,2

T. K. = 0,0204.

KJ, 30 Proz.; $1000\,\eta_{18} = 2{,}299$.

a) Ohne Jod. b) 1 Proz. Jod.

T	$10^4 \cdot \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 \cdot \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18,1	2277	1,2723	99,04	18,1	2265	1,2811	97,84
24,8	2545	1,2689	111	24,8	2522	1,2781	109,2
30,45	2753	1,2660	120,3	30,5	2731	1,2751	118,5
34,6	2923	1,2638	128	34,6	2902	1,2727	126,2
40,2	3127	1,2605	137,3	40,2	3105	1,2696	135,3
44,9	3333	1,2576	146,7	44,65	3296	1,2671	144

Kohlrausch: $10^4 \cdot \varkappa_{18} = 2303$; $s_{18} = 1{,}2730$.

a) T. K. = 0,0173; b) T. K. = 0,0171.

c) 5 Proz. Jod.

T	$10^4 \cdot \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 \cdot \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18	2171	1,3181	91,15	34,6	2795	1,3094	118,1
25	2432	1,3146	102,4	40,2	3016	1,3060	127,8
30,6	2645	1,3116	111,6	44,6	3177	1,3031	134,9

T. K. = 0,0172.

KJ, 40 Proz.; $1000\,\eta_{18} = 3{,}365$.

a) Ohne Jod. b) 3 Proz. Jod.

T	$10^4 \cdot \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 \cdot \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18	3139	1,3967	93,3	18,3	3083	1,4256	89,8
25,3	3504	1,3928	104,4	25,2	3420	1,4214	99,88
30	3750	1,3900	112	30,3	3691	1,4182	108
35,1	4000	1,3868	119,7	35,3	3929	1,4149	115,3
40,2	4236	1,3834	127,1	40,05	4157	1,4117	122,2
44,6	4480	1,3804	134,7	44,8	4404	1,4085	129,8

Kohlrausch: $10^4 \cdot \varkappa_{18} = 3168$; $s_{18} = 1{,}3966$.

a) T. K. = 0,0159; b) T. K. = 0,0161.

c) 5,9 Proz. Jod.

T	$10^4 \cdot \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	T	$10^4 \cdot \varkappa$	s	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$
18,15	3012	1,4554	85,91	35,2	3835	1,4442	110,2
25,3	3349	1,4509	95,81	39,9	4061	1,4409	117
30,1	3593	1,4477	103	44,7	4299	1,4375	124,1

T. K. = 0,0158.

Aus den Messungen wurden folgende Werte interpoliert:

	KJ, 10 Proz.			KJ, 30 Proz.		
T	rein	1 Proz. Jod	5 Proz. Jod	rein	1 Proz. Jod	5 Proz. Jod
20	0,0711	0,0698	0,0643	0,2350	0,2334	0,2244
25	0,0780	0,0766	0,0706	0,2550	0,2528	0,2432
30	0,0850	0,0834	0,0770	0,2740	0,2718	0,2620
35	0,0920	0,0904	0,0836	0,2938	0,2910	0,2810
40	0,0990	0,0973	0,0903	0,3122	0,3100	0,3000
45	0,1060	0,1042	0,0971	0,3338	0,3324	0,3190

KJ, 40 Proz.

T	rein	3 Proz. Jod	5,9 Proz. Jod	T	rein	3 Proz. Jod	5,9 Proz. Jod
20	0,3240	0,3166	0,3104	35	0,3992	0,3912	0,3824
25	0,3490	0,3416	0,3340	40	0,4248	0,4160	0,4066
30	0,3740	0,3664	0,3586	45	0,4500	0,4410	0,4310

Aus den Tabellen und Fig. 3 ergibt sich:

Bei Jodkalium wird in allen Fällen durch Jodzusatz die Leitfähigkeit herabgedrückt, und zwar um so stärker, je größer der Prozentgehalt der zugefügten Jodmenge ist.

§ 6. Gefrierpunktsbestimmungen. Es wurde schließlich untersucht, ob der Zusatz von Jod die Gefrierpunkte der Lösungen beeeinflußte. Im folgenden gebe ich die Ergebnisse wieder.

1. CdJ_2.

Lösung	Gefrierpunkt	Differenz
1. 20 Proz., rein	— 1,49°	aus 1 und 2: 0,00
2. 20 Proz. + 0,3 Proz. Jod	— 1,49	aus 1 und 3: — 0,02
3. 20 „ + 1 „ „	— 1,51	
4. 30 Proz., rein	— 2,875	aus 4 und 5: + 0,075
5. 30 „ + 0,5 Proz. Jod	— 2,80	aus 4 und 6: — 0,005
6. 30 „ + 1,2 „ „	— 2,88	
7. 40 Proz., rein	— 5,01	+ 0,02
8. 40 „ + 0,5 Proz. Jod	— 4,99	

2. KJ.

Lösung	Gefrierpunkt	Differenz
1. 10 Proz., rein	— 2,34°	aus 1 und 2: + 0,1
2. 10 „ + 1 Proz. Jod .	— 2,44	aus 1 und 3: + 0,01
3. 10 „ + 5 „ „ .	— 2,33	

Die Beobachtungen zeigen also in beiden Fällen keine Gefrierpunktserniedrigungen. Dadurch wird bei beiden Lösungen die Annahme bestätigt, daß das Jod nicht frei geblieben ist, sondern sich mit CdJ_2 und KJ zu einer Verbindung umgelagert hat. Nach der Theorie hätte sich beim CdJ_2 aber wegen Vermehrung der Ionen der Gefrierpunkt durch Jodzusatz erniedrigen müssen. Daß dies durch die Versuche nicht bestätigt worden ist, hat seinen Grund erstens in der durch den geringen Jodzusatz bedingten, nicht sehr beträchtlichen Vergrößerung der Dissoziation, und zweitens in der geringen Empfindlichkeit der Gefrierpunktsbestimmungsmethode.

§ 7. Schluß. Durch die Messungen ist nachgewiesen, daß größere Jodzusätze die Leitfähigkeit bei CdJ_2 steigern, bei KJ dagegen herabsetzen. Die Erklärung hierfür ist bereits gegeben. Die wässerigen KJ-Lösungen enthalten, da das Salz praktisch vollständig dissoziiert ist, nur Kalium- und Jodionen. Durch Zusatz von Jod bildet sich ein schwerer beweglicher Jodion (etwa J_3, J_4 usw.), infolgedessen nimmt die Leitfähigkeit ab. Beim Cadmiumjodid dagegen, das in wässeriger Lösung außer den einfachen Molekülen CdJ_2 und den Ionen Cd und J noch größere Aggregate $(CdJ_2)_n$ enthält, werden diese durch das Jod gesprengt: es bilden sich kleinere Aggregate, die dissoziieren, und somit nimmt die Zahl der Ionen und damit die Leitfähigkeit zu. Da sich aber auch hier das schwerer bewegliche J_3-Ion bildet, so nimmt die Leitfähigkeit hierdurch gleichzeitig ab, aber wie die Versuche zeigen, ist der erste Faktor größer als der zweite, infolgedessen beobachtet man namentlich in konzentrierten Lösungen, wo die Zahl der großen CdJ_2-Aggregate beträchtlicher ist als in verdünnten Lösungen, stets eine Zunahme der Leitfähigkeit.

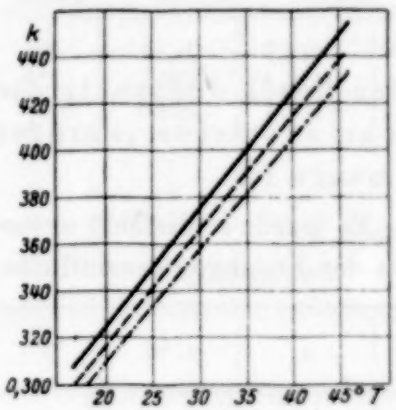


Fig. 3. KJ, 40 Proz.
——— ohne Jod.
– – – – – 3 Proz. Jod.
– · – · – · – 5,9 „ „

Da durch Jodzusatz bei höheren Temperaturen stets mehr Ionen aus dem festen Salz emittiert werden[1]), so ergibt sich somit durch diese Versuche eine Bestätigung des Satzes von G. C. Schmidt, daß ein vollkommener Parallelismus besteht zwischen den Erscheinungen,

[1]) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **75**, 350—351, 1924.

welche bei der Eletrolyse auftreten, und der Emissionsfähigkeit für Ionen.

Ergebnisse.

1. Bei kleinen CdJ_2-Konzentrationen (5 Proz.) wird die Leitfähigkeit durch Jodzusätze, deren Prozentgehalt wegen der geringen Löslichkeit ebenfalls nur klein sein darf, kaum verändert.

2. Bei größeren CdJ_2-Konzentrationen wird die Leitfähigkeit durch Jodzusätze stets erhöht, und zwar im allgemeinen um so mehr, je größer die Menge des zugesetzten Jods ist.

3. Bei Jodkalium wird in allen Fällen durch Jodzusätze die Leitfähigkeit herabgedrückt, und zwar um so stärker, je größer der Prozentgehalt der zugefügten Jodmenge ist.

4. Die gefundenen Tatsachen erklären sich daraus, daß sich bei KJ durch Jodzusatz das schwerer bewegliche J_3-Ion bildet, infolgedessen nimmt die Leitfähigkeit ab. Bei Cadmiumjodid dagegen werden durch Jodzusatz außerdem noch die Aggregate $(CdJ_2)_n$ gesprengt; indem diese dissoziieren, nimmt die Zahl der Ionen und entsprechend die Leitfähigkeit zu.

5. Es besteht ein vollkommener Parallelismus zwischen den Erscheinungen, welche bei der Elektrolyse auftreten, und der Emissionsfähigkeit für Ionen.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine stete Hilfe spreche ich Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Gerhard Schmidt meinen herzlichsten Dank aus. Ebenso danke ich der Helmholtz-Gesellschaft für Bewilligung von Mitteln.

Münster i. W., Physikalisches Institut.

Die Lebensdauer der metastabilen s_3- und s_5-Zustände des Neons [1]).

Von **H. B. Dorgelo** in Eindhoven (Holland).

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 30. September 1925.)

Die Lebensdauer der metastabilen s_5- und s_3-Zustände des Neons wurde mit Hilfe zweier Methoden gemessen. Es wurde darauf hingewiesen, daß auch die stärkeren $2\,s_4 - 2\,p$-Linien des Neons oft Absorption in angeregtem Neon zeigen. Das Verhalten dieser $2\,s_4 - 2\,p$-Linien des Neons wurde mit dem der $2\,p_2 - 2\,s$-Linie des Quecksilbers verglichen. Eine Diskussion der Absorption dieser Linien wird gegeben im Anschluß an die Arbeiten von S. Goudsmit, F. Hund und R. de L. Kronig.

Die Untersuchungen von K. W. Meissner [2]) über Absorption in angeregtem Neon haben gezeigt, daß die s_3- und s_5-Terme des Neons langlebigen Zuständen entsprechen. Aus den theoretischen Überlegungen von S. Goudsmit [3]) und P. Jordan [4]) über den Charakter des Grundterms des Neons folgte, daß die Übergänge von den s_3- und s_5-Zuständen nach dem Grundzustand verboten sind, daß also die s_3- und s_5-Zustände als metastabile Zustände des Atoms aufzufassen sind.

Die Messungen von G. Hertz [5]) und Th. Lyman und F. A. Saunders [6]) im äußersten Ultraviolett haben dies bestätigt. Nur diejenigen Linien treten auf, welche korrespondieren mit Übergängen des Leuchtelektrons von den s_2- und s_4-Zuständen nach dem Grundzustand, hingegen nicht die Kombinationen mit den s_3- und s_5-Termen. Die Resultate der Absorptionsmessungen von Meissner in angeregtem Neon sind hiermit vollkommen gedeutet. Hat man eine Absorptionsröhre, in der die Neonatome z. B. durch eine Entladung in die s-Zustände gebracht sind und schickt man das Licht einer dahinterstehenden Neonsäule durch diese Absorptionsröhre, so werden diejenigen Linien der Hauptserie des Neons

---

[1]) Diese Mitteilung wurde bereits am 26. September 1925 in der Sitzung der Kon. Ak. v. Wetenschappen Amsterdam vorgelegt.

[2]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925; Paschen-Festschrift.

[3]) S. Goudsmit, Physica **5**, 70, 1925; ZS. f. Phys. **32**, 111, 1925.

[4]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **31**, 877, 1925.

[5]) G. Hertz, Naturwissensch. **13**, 489, 1925; ZS. f. Phys. **32**, 933, 1925; Physica **5**, 189, 1925.

[6]) Th. Lyman und F. A. Saunders, Phys. Rev. **25**, 886, 1925.

absorbiert, welche die metastabilen s_3- und s_4-Zustände zu Endniveaus haben. In der Absorptionsröhre werden die angeregten Atome durch das auffallende Licht aus den metastabilen s_3- und s_5-Zuständen nach den höheren p-Zuständen gehoben. Das obengenannte Verhalten der $2s_3 - 2p$- und $2s_5 - 2p$-Linien ist auch im Einklang mit dem Auftreten der Selbstumkehrung der $2s_5 - 2p$- und $2s_3 - 2p$-Linien in einem Neonniederspannungsbogen. Diese Selbstumkehrung kann man mit Hilfe einer Lummer-Gehrcke-Platte wahrnehmen, wenn die Stromstärke im Bogen groß ist. Infolge des Auftretens dieser Selbstumkehrung ist die Intensitätsverteilung der Linien der H. S. im Niederspannungsbogen eine andere als die der Linien der H. S. einer Neonsäule, wie sie vom Verfasser[1]) gemessen wurde. Nimmt man auf einer Platte mit derselben Belichtungszeit eine Aufnahme des Neonspektrums eines Niederspannungsbogens und eine der Neonsäule auf und sind die Intensitäten der Lichtquellen so geregelt, daß die Intensitäten der $2s_4 - 2p$- und $2s_2 - 2p$-Linien für beide Aufnahmen gleich sind, so zeigt sich, daß die $2s_5 - 2p$- und $2s_3 - 2p$-Linien (speziell die stärkeren Linien) des Niederspannungsbogens schwächer sind als die der Neonsäule. Dies kann vollkommen durch das Auftreten der Selbstumkehrung dieser Linien erklärt werden. Um diese Absorption durch angeregtes Neon näher zu untersuchen, wurden die erwähnten Absorptionsmessungen von Meissner mit einer Anordnung wiederholt, welche genaue quantitative Messungen möglich machte.

Mit Hilfe der schon mehrere Male beschriebenen Anordnung[2]), bei der in geeigneter Weise ein in den Lichtweg gestellter Stufenabschwächer auf den Spalt des Spektrographen abgebildet wird, wurden auf eine Platte mit derselben Belichtungszeit drei Aufnahmen des Lichtes einer positiven Neonsäule gemacht, welche Aufnahmen in der Fig. 1 wiedergegeben sind.

Die Spektren I und III geben eine Reproduktion der Aufnahmen eines Teiles des Neonspektrums einer Neonsäule wieder, deren Licht durch die Absorptionsröhre gegangen ist, während die Atome in der Absorptionsröhre noch nicht in den angeregten Zustand gebracht waren.

Das Spektrum II ist eine Reproduktion der Aufnahme des Spektrums der Neonsäule, aufgenommen, während die Atome in der Absorptionsröhre sich in angeregtem Zustand befanden.

---

[1]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.
[2]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **13**, 206, 1923; Physica **3**, 138, 1923.

Die Spektren I und III wurden unter denselben Bedingungen bzw. vor und nach Spektrum II aufgenommen, zur Kontrolle, ob die Emissionsröhre (Neonsäule) während der drei Aufnahmen in der Tat eine konstante Intensität hatte.

Es ist bereits mit bloßem Auge, ohne die Spektren zu photometrieren, zu sehen, daß die $2s_5 - 2p$- und $2s_3 - 2p$-Linien Absorption zeigen. In der Fig. 1 sind die $2s_5 - 2p$-Kombinationen durch Kreuze, die $2s_3 - 2p$-

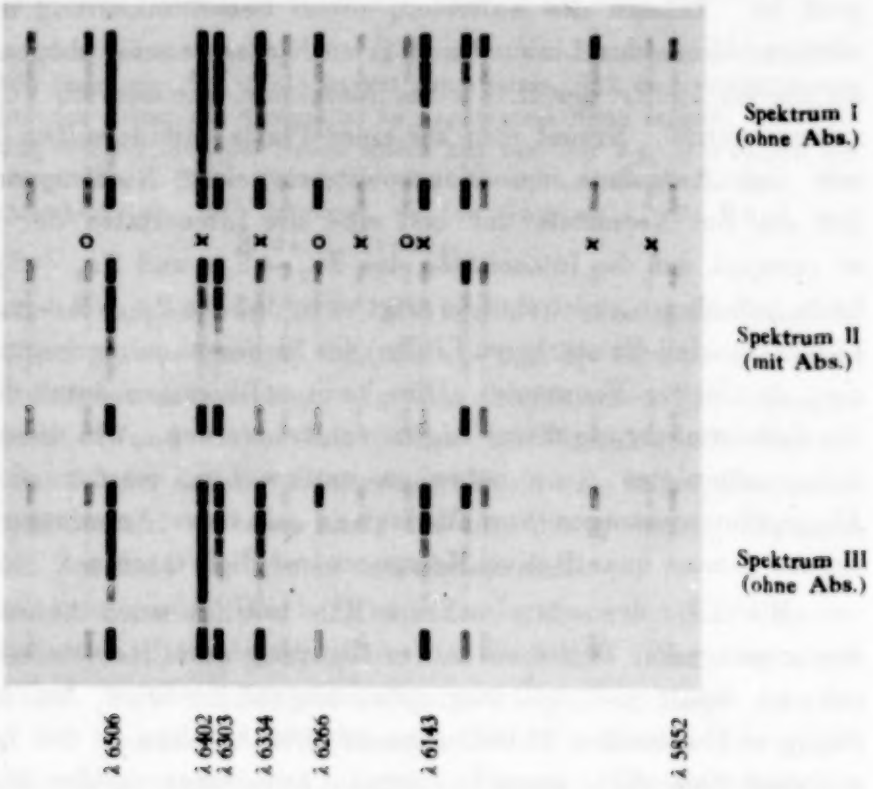


Fig. 1.

Linien durch Kreise angedeutet. Diese Linien (insbesondere die stärkeren) sind im Spektrum II viel schwächer als in den Spektren I und III (vgl. z. B. das Intensitätsverhältnis der Linien 6402 und 6383 in den drei Spektren). Das Ausphotometrieren der Platte mit Hilfe des Mikrophotometers von Moll machte genaue quantitative Messungen der Größe der Absorption möglich. Auf das Resultat dieser quantitativen Messungen wollen wir hier nicht eingehen.

Eine bemerkenswerte Tatsache wollen wir hier jedoch betonen, welche durch Meissner nicht erwähnt wurde. Unsere Aufnahmen zeigten neben der genannten Absorption der $2s_5 - 2p$- und $2s_3 - 2p$-Linien oft

auch (wenn nämlich die Stromstärke in der Absorptionsröhre groß war) eine sehr deutliche Absorption der stärkeren $2s_4 - 2p$-Linien, speziell der stärkeren Linie $2s_4 - 2p_8$ (λ 6506). Diese Linie $2s_4 - 2p_8$ (λ 6506) wurde in Absorption bis auf 60 Proz. ihrer Intensität (ohne Absorption) abgeschwächt.

Aufnahmen des Spektrums eines Niederspannungsbogens bei hohen Stromstärken mit einer Lummer-Gehrcke-Platte zeigten auch sehr deutlich Selbstumkehrung dieser Linie.

Auf das Verhalten dieser Linie $2s_4 - 2p_8$ kommen wir bei der Diskussion der Resultate zurück. Die $2s_3 - 2p$-Linien zeigten niemals eine nennenswerte Absorption.

Diese Absorption durch die Atome in den metastabilen s_5- und s_3-Zuständen gibt uns eine Methode an die Hand, um die Lebensdauer dieser metastabilen Zustände zu messen [1]).

Es ist ja sicher, daß, solange man Absorption der $2s_3 - 2p$- und $2s_3 - 2p$-Linien wahrnehmen kann, auch noch Atome in der Absorptionsröhre in den s_3- und s_5-Zuständen sind. Bestimmt man nun, wie lange eine Absorptionsröhre mit angeregtem Neon nach bereits erfolgter Unterbrechung des Anregungsvorgangs noch imstande ist, die von einer anderen Entladungsröhre (welche wir als Emissionsröhre andeuten) ausgesandten Linien $2s_3 - 2p$ und $2s_5 - 2p$ zu absorbieren, so bestimmt man hiermit die Lebensdauer dieser Zustände.

Diese Lebensdauer wurde von uns für Neon mit Hilfe zweier Methoden bestimmt. Die Anordnung der ersten Methode ist in der Fig. 2 wiedergegeben.

Eine Metallscheibe S (50 cm Durchmesser) mit einem Ring aus isolierendem Pertinax ist auf der Achse M eines Motors befestigt.

Die Scheibe steht zwischen der Emissions- und Absorptionsröhre [2]) und dem Spektrographen und hat ein Loch G. In dem Pertinaxring ist

---

[1]) Das Prinzip, die Absorption zur Bestimmung der Lebensdauer dieser metastabilen Zustände zu benutzen, wurde schon von Meissner angegeben. Seine Messungen lieferten jedoch kein Resultat.

[2]) Als Emissionsröhre wurde eine gerade Röhre (Innendurchmesser 9,3 mm) mit Eisenelektroden benutzt, der Neondruck war 7 mm. Die Absorptionsröhre war eine zylinderförmige Röhre mit Seitenröhre für die Elektroden. An den Enden der Röhre waren planparallele Glasplatten eingeschmolzen. Der Neondruck in dieser Röhre war 8 mm. Die Röhre wurde bei einer Temperatur von 400° luftleer gepumpt, während die Eisenelektroden durch Heizen im Vakuum entgast wurden. Das zugeführte Neon wurde sehr sorgfältig gereinigt (das Neon enthielt noch einige Prozent He).

ein Kupferblock C angebracht worden, der leitend mit der Achse des Motors verbunden ist. Die Anregung der Atome in der Absorptionsröhre, welche geerdet ist, geschieht nur während der Zeit des Kontaktes der Feder D mit dem Kupferblock C. Der Pfeil in der Figur gibt die Drehrichtung der Scheibe an. Die Figur gibt denjenigen Stand wieder, in dem der Kontakt des Kupfers C und der Feder D unterbrochen wird. Das Licht der Emissionsröhre kann dann jedoch noch nicht durch das Loch G gehen. Die Scheibe muß sich noch über den Abstand A drehen, bis das Loch G an die Stelle P kommt [1]). Die Zeit zwischen dem Unterbrechen des Stromes der Absorptionsröhre und dem Durchgang des Lichtes

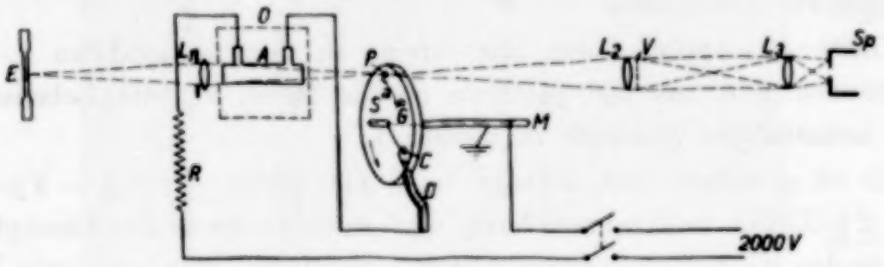


Fig. 2.

durch das Loch G ist abhängig von der Drehgeschwindigkeit der Scheibe und von dem Abstand a. Es war möglich, diesen Abstand a zu ändern. Wir konnten den Abstand a und die Drehgeschwindigkeit der Scheibe so wählen, daß bei bestimmter Drehgeschwindigkeit das Licht der Emissionsröhre noch durch die angeregten Atome in der Absorptionsröhre absorbiert wurde, während bei kleinerer Tourenzahl keine Absorption mehr wahrzunehmen war.

Für die Linie λ 6402 (eine $2s_5 - 2p$-Kombination) konnte visuell wohl beurteilt werden, bei welcher Drehgeschwindigkeit der Scheibe die Absorption nicht mehr zu sehen war. Für die Linien, welche weniger Absorption zeigten, wurde die photographisch-photometrische Methode angewandt, mit Hilfe von Aufnahmen wie in Fig. 1 bei verschiedener Tourenzahl des Motors. Selbstverständlich erfordert dies viel Zeit, gibt aber genauere Resultate (auch für die Linie λ 6402).

Ist die Drehgeschwindigkeit der Scheibe bestimmt, bei der gerade keine Absorption mehr zu sehen ist, so kann man aus der Tourenzahl des Motors und dem Verhältnis des Abstandes a zu dem Umfang des durch G beschriebenen Kreises die Lebensdauer berechnen.

---

[1]) Der rechte Teil der Figur gibt die Anordnung für quantitative Intensitätsmessung wieder (ZS. f. Phys. **13**, 206, 1923).

Die Tabelle 1 gibt einige unserer Wahrnehmungen, den s_5-Zustand betreffend, wieder.

Tabelle 1.

Abstand a cm	Tourenzahl der Scheibe, bei der gerade keine Absorption mehr zu sehen war. pro Minute	Lebensdauer der s_5-Zustände sec
9,2	820	$^1/_{237}$
20	1950	$^1/_{260}$
5	450	$^1/_{240}$
8	750	$^1/_{240}$

Wir sehen also, daß nach diesen Messungen die Lebensdauer des s_5-Zustands des Neons ungefähr $^1/_{240}$ sec ist.

Weiter zeigte sich, daß die Lebensdauer des s_3-Zustands kürzer war als die des s_5-Zustands, nämlich $^1/_{2000}$ sec.

Im Anschluß an das, was wir bereits über die Linie $2s_4 - 2p_8$ (λ 6506) mitteilten, können wir bemerken, daß bei sehr großen Drehgeschwindigkeiten diese Linie λ 6506 auch Absorption zeigte. Wir besprechen dies näher bei der Diskussion der Resultate. Das für die Lebensdauer des s_5-Zustands erhaltene Resultat wurde auch noch mittels einer anderen (im Prinzip schon von Meissner erwähnten) Methode kontrolliert. Mittels zweier Gleichrichterröhren G (Fig. 3) wurde die eine Halbwelle eines transformierten Wechselstroms durch die Emissionsröhre E, die andere durch die Absorptionsröhre A geschickt.

Das Licht der Emissionsröhre geht dann durch die Absorptionsröhre, wenn diese kein Licht gibt. Das Schema der benutzten Anordnung sieht man in Fig. 3. Ist die Lebensdauer des s_5-Zustandes viel kleiner als die Zeit einer halben Periode, so erkennt man keine Absorption, ist sie von derselben Ordnung oder größer, so muß man Absorption der $2s_5 - 2p$-Kombinationen wahrnehmen. Wurde der transformierte Wechselstrom eines 500-Periodengenerators benutzt, so zeigten die Linien $2s_5 - 2p$ sehr starke Absorption. Es war möglich, die Periodenzahl des Generators bis zu etwa 150 Perioden herabzudrücken; auch dann noch war die Absorption wahrzunehmen, d. h. die Lebensdauer des s_5-Zustandes ist größer als etwa $^1/_{300}$ sec. Wenn man den transformierten Wechselstrom von 50 Perioden benutzt, so ist, wie schon K. W. Meissner erwähnte und wie von uns bestätigt gefunden wurde, keine Absorption der $2s_5 - 2p$-Kombinationen wahrnehmbar. Diese Methode liefert also das Resultat, daß die Lebensdauer des metastabilen s_5-Zustandes des Neons kürzer als $^1/_{100}$ sec und länger als $^1/_{300}$ sec ist, in Übereinstimmung mit

dem Resultat der Messung mittels der obenerwähnten genaueren Methode, wobei von einer drehenden Scheibe Gebrauch gemacht wurde.

Die Methode mit Hilfe der drehenden Scheibe ist deshalb genauer als die zweite Methode, weil man bei der zweiten Methode nicht genau den Moment während der halben Periode angeben kann, in dem der Durchschlag der Röhren stattfindet und der Strom wieder unterbrochen wird. Mit der zweiten Methode kann man aber sehr gut die Größenordnung der Lebensdauer angeben.

Wir haben noch untersucht, inwieweit die übriggebliebenen Ionen in der Absorptionsröhre noch eine Rolle in dem erhaltenen Resultat

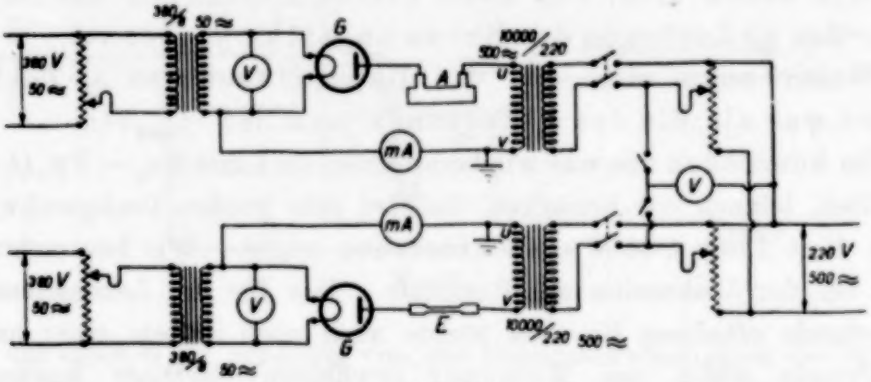


Fig. 3.

spielen. Speziell wurde dies veranlaßt durch die Kritik von C. Eckardt[1]) über die Messungen von Kannenstine[2]) und Marshall[3]), welche auf anderem Weg die Lebensdauer der metastabilen Zustände von Hg zu bestimmen versuchten.

Bei der von uns befolgten Methode kann man mit Sicherheit sagen, daß, solange noch Absorption der $2s_5 - 2p$-Linien wahrnehmbar ist, auch metastabile s_5-Zustände in der Absorptionsröhre vorhanden sind.

Es ist aber auch möglich, daß diese Zustände durch Rekombination der noch übriggebliebenen Ionen gebildet werden in dem Moment oder kurz vor dem Moment, in dem das Licht der Emissionsröhre durch die Scheibe geht. Daß die beobachtete Absorption aber hierdurch nicht verursacht wird, folgt schon daraus, daß die Absorptionsröhre während des Durchganges des Lichtes der Emissionsröhre durch die Scheibe nicht leuchtend war. Man konnte das bequem feststellen, da, wenn man den Strom der

[1]) C. Eckardt, Science **61**, 517, 1925.
[2]) Kannenstine, Astrophys. Journ. **55**, 345, 1922; **59**, 133, 1924.
[3]) Marshall, ebenda **60**, 243, 1924.

Emissionsröhre unterbrach, durch die drehende Scheibe hindurch kein Licht der Absorptionsröhre zu sehen war.

Überdies wurde eine Absorptionsröhre mit zwei weiteren Seitenelektroden hergestellt, zwischen denen dauernd eine Spannung von 100 Volt gelegt war, wodurch die noch übriggebliebenen Ionen nach Unterbrechung des Stroms der Absorptionsröhre hinweggefangen werden.

Auch mit dieser Röhre wurden die gleichen Resultate erhalten wie mit der anderen.

Diskussion der Resultate. Wir erwähnten bereits, daß die Lebensdauer der s_5-Zustände des Neons ($^1/_{2000}$ sec) kürzer war als die des s_5-Zustands ($^1/_{240}$ sec). Dieses Resultat war zu erwarten. Die vier s-Terme s_2, s_3, s_4 und s_5 (Bezeichnung von Paschen) und der Hertz-Lymansche p-Term liegen, wie in der Fig. 4 angegeben ist.

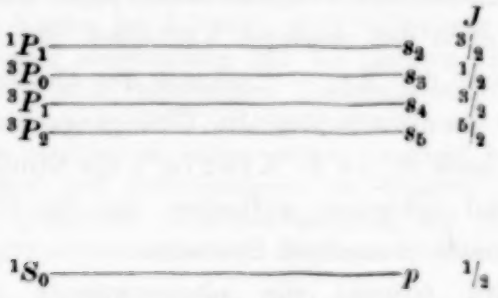


Fig. 4.

Die Atome im s_5-Zustand können nur durch Stöße zweiter Art in den p-Zustand kommen oder durch Stöße mit der Wand oder den Elektroden der Röhre, diejenigen, welche im s_3-Zustand sind, können aber auch noch durch Stöße zweiter Art mit geringem Energieverlust in den s_4-Zustand zurückfallen und aus diesem Zustand spontan in den Grundzustand.

Insbesondere wollen wir hier noch eingehen auf das Verhalten der $2s_4 - 2p$-Linien. Wir sahen, daß die $2s_4 - 2p$-Linien bei großen Stromstärken in der Absorptionsröhre bedeutende Absorption zeigten, und Messungen mit der drehenden Scheibe zeigten auch noch bedeutende Absorption durch die s_4-Zustände des Atoms. Analoge Erscheinungen treten auf bei Hg (wir hoffen dies bald in einer zweiten Mitteilung eingehend zu besprechen). Bei Absorptionsmessungen durch angeregten Quecksilberdampf zeigte die Linie $2p_2 - 2s$ (λ 4358) (eine Kombination mit dem nicht metastabilen $2p_2$-Zustand) bei großen Stromdichten in der Absorptionsröhre eine stärkere Absorption als die Linie $2p_1 - 2s$ (λ 5461). Es ist möglich das analoge Verhalten der $2s_4 - 2p$-Kombinationen des

Neons und der $2p_2 - 2s$-Kombination des Quecksilbers teilweise mit Hilfe der Betrachtungen von Goudsmit[1]) und Hund[2]) über die Multiplettstruktur des Neons zu deuten.

Anschließend an die Arbeiten von Pauli[3]) und Heisenberg[4]) kommen Goudsmit und Hund zu der Auffassung, daß der Grundterm des Neons einem $^1S_0$-Term analog ist, die s_2-, s_3-, s_4- und s_5-Terme bezw. $^1P_1$-, $^3P_0$-, $^3P_1$- und $^3P_2$-Termen.

Nach dieser Auffassung ist dann aber die Art des Überganges aus dem $s_2(^1P_1)$-Niveau auf das Grundniveau eine ganz andere wie die aus dem $s_4(^3P_1)$-Niveau. Die Linie $^1P_1 - {}^1S_0$ ist dann eine Singulettlinie, die Linie $^3P_1 - {}^1S_0$ eine Interkombinationslinie, analog der Linie $1S - 2p_2$ des Quecksilbers.

Hiermit ist dann sowohl das verschiedene Verhalten der $2s_4 - 2p$- und der $2s_2 - 2p$-Linien des Neons in Absorption durch angeregte Neonatome erklärt, als auch das analoge Verhalten der $2s_4 - 2p$-Kombinationen des Neons und der $2p_2 - 2s$-Linie des Quecksilbers.

Deutlich sieht man auch, daß die Übergänge bei den Interkombinationslinien, welche nach R. de L. Kronig[5]) als Störungseffekte aufgefaßt werden müssen, viel schwerer auftreten, als die Übergänge bei Kombinationen von Termen desselben Systems.

Natürlich wird sowohl die obenerwähnte Nachbildung durch Stöße zweiter Art der s_4-Zustände aus den s_3-Zuständen bei Neon und die der $2p_2$-Zustände aus den $2p_1$-Zuständen bei Hg, als auch die wiederholte Absorption der Resonanzlinien (die letztere aber nur sehr wenig, weil sonst auch die $2s_2 - 2p$-Kombinationen Absorption zeigen müßten) dazu beitragen, daß man auch bedeutende Absorption durch die s_4-Zustände bei Neon und die $2p_2$-Zustände bei Hg wahrnimmt.

Eindhoven, Phys. Lab. d. Philips' Glühlampenfabr. A.-G. 25. Sept. 1925.

---

[1]) S. Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 794, 1925.
[2]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.
[3]) W. Pauli, ebenda **31**, 765, 1925.
[4]) W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925.
[5]) R. de L. Kronig, ebenda **33**, 261, 1925.

Über die Bandenspektra von Aluminium.

Von **G. Eriksson** und **E. Hulthén** in Lund.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 1. Oktober 1925.)

Das Spektrum des Aluminiumbogens in Luft und in Wasserstoffatmosphäre wurde bei großer Dispersion photographiert. Brannte der Bogen in Luft, so wurde ein intensives Bandenspektrum emittiert, dessen zahlreiche, nach Rot abschattierte Banden auf mehrere Gruppen verteilt sind. Vorläufig haben wir erst kleine Gebiete des Spektrums untersucht. Die Erregungsbedingung des Spektrums sowohl wie die Struktur der Banden macht es wahrscheinlich, daß ein AlO-Dipol Träger desselben sei. Brannte der Bogen in Wasserstoffatmosphäre, so traten die Oxydbanden vollständig zurück und es erschien ein schwaches Bandenspektrum mit nach Rot abschattierten Kanten bei $\lambda\lambda$ 4067, 4241, 4354 und 4568. Das Spektrum wurde möglichst vollständig ausgemessen und die Banden teilweise photometriert. Mit Hilfe der unter den Linien gefundenen Kombinationsbeziehungen wurde das Spektrum in ein System ($\nu_0 = 23477$) eingefügt. Die aus den energiereicheren Zuständen des Moleküls emittierten Linien zeigen anomale Rotverschiebungen und Verbreiterungen, die sich auf Deformationen im Molekül zurückführen lassen. Die in der Nullbande gefundene Dublettaufspaltung der Linien wurde als Umkehrungserscheinung in der Bogenaureole gedeutet.

1. Bei den Funkenentladungen in Luft zwischen Aluminiumelektroden, oder wenn Aluminium zwischen die Kohleelektroden eines Lichtbogens eingeführt wird, erscheint ein prachtvolles Bandenspektrum, dessen Kanten nach Rot abschattiert sind und deutliche Kantengruppen bilden, etwa wie bei den violetten Cyanbanden. Aus den Angaben der zahlreichen Untersuchungen über dieses Spektrum[1]) hat Mecke[2]) die Banden der in Tabelle 1 gegebenen Kernschwingungszahlen zugeteilt, wobei n die Quantenzahlen der Anfangs- und μ diejenigen der Endzustände angeben sollen. Zu dieser Tabelle, in welcher die Anordnung der Banden in voller Übereinstimmung mit den Resultaten steht, wozu wir gelangt sind, wollen wir hier eine Bemerkung über die Intensitätsverteilung im Spektrum hinzufügen. Die in der Tabelle über den Kantenangaben stehenden Zahlen geben die Gesamtintensität der Banden an, wie diese nach Augenmaß geschätzt wurde. Wie bei den meisten Bandensystemen liegt das Intensitätsmaximum des Spektrums an der ersten Bande (λ 4842) der Nullgruppe

[1]) Wir erwähnen hier nur diejenigen von Hasselberg, Kongl. Svenska Vet. Akad. Handl. **24**, Heft 15, 1892; Lauwartz, Diss. Bonn 1903; Mörikofer, Diss. Basel 1924.

[2]) R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

($n = p = 0$). Die Intensität der Gruppe klingt aber sehr schnell ab, so daß hier nur vier Banden beobachtet worden sind. Bei den zu beiden Seiten hiervon im Spektrum liegenden Gruppen wird das Intensitätsmaximum zur zweiten, dritten, vierten Bande usw. der aufeinanderfolgenden Gruppen verschoben, je nachdem man sich von der Nullgruppe entfernt. Die Nullgruppe bildet somit in Tabelle 1 eine Symmetrieachse (Diagonale) hinsichtlich der Intensitätsverteilung im Spektrum. Doch zeigt sich eine deutliche Intensitätsverschiebung im Spektrum zugunsten der kurzwelligen Gruppen. Ähnliche, wenn auch nicht so deutlich hervortretende Intensitätsverschiebungen der Gruppen zeigt das zweite positive Stickstoffspektrum, was schon von Lenz[1]) hervorgehoben wurde, indem er die Emission eines weit idealisierten Moleküls vom korrespondenzmäßigen Standpunkte aus untersuchte. Eingehend wurden neulich dieselben Erscheinungen von Mulliken bei den Bandensystemen des Kupferjodids studiert[2]).

Tabelle 1. Das Kantenschema der Aluminiumoxydbanden.

n \ p	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	(10)	(6)	(2)	(0)					
0	4842	5079	5337	5615					
	(6)	(6)	(8)	(4)	(0)				
1	4648	4866	5102	5358	5635				
	(2)	(6)	(3)	(7)	(5)	(0)			
2	4470	4672	4888	5123	5376	5651			
	(0)	(3)	(5)	(0)	(5)	(5)	(0)		
3	4308	4494	4694	4909	5143	5394	5666		
	(0)	(1)	(4)	(3)		(3)	(4)	(0)	
4	4158	4330	4516	4715	—	5161	5409	5677	
		(0)	(1)	(4)	(1)		(2)	(2)	(0)
5		4181	4352	4537	4736	—	5177	5422	5687
			(0)	(2)	(3)	(0)		(1)	(1)
6			4202	4373	4557	4754	—	5192	5434
				(0)	(2)	(2)	(0)		(0)
7				4223	4394	4576	4771	—	5205
					(0)	(1)	(1)	(0)	
8					4243	4412	4594	4788	—
						(0)	(1)	(0)	(0)
9						4261	4430	4610	4801
							(0)	(1)	(0)
10							4279	4463	4625

Die lichtstarken Gruppen $\lambda\lambda$ 4471, 4648 und 4842 wurden von uns mit einem großen Konkavgitter photographiert, wobei wir gute Aufnahmen

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.
[2]) R. Mulliken, Phys. Rev. Juli 1925.

in den drei ersten Ordnungen bekamen. Obwohl das von uns benutzte Auflösungsvermögen des Spektrographen demjenigen von Hasselberg und Lauwartz überlegen sein dürfte, war es doch nicht genügend, um die Liniendichte der Kanten aufzulösen. Vorläufig verzichten wir darauf, das Spektrum auszumessen. Jedoch dürfte eine nähere Untersuchung bald erscheinen.

In jeder Bande, nicht weit von der Kante entfernt, fängt eine Serie von Linien an, die mit wachsender Intensität nach Rot verläuft. Von etwa dem zehnten Individuum dieser Serie ab werden die Linien in Dublette aufgelöst, deren Komponentenabstände anfangs angenähert linear mit m wachsen. Ähnlich verhält sich die kantenbildende Serie des Bandes, wo die Linien schon in der Nachbarschaft der Kante meßbare Dublettaufspaltungen zeigen. Wegen der unvollständigen Auflösung war es nicht möglich, den von der Nullage aus nach der Kante hin laufenden Zweig dieser Serie zu verfolgen. In üblicher Weise haben wir in die Linien der ersten Serie mit $P(m)$ und diejenige der kantenbildenden Serie mit $R(m)$ bezeichnet, wobei m die Ordnungszahl der Linien angibt. Bei der von uns gewählten Numerierung fängt die P-Serie mit einer deutlich wahrnehmbaren $P(2)$-Linie an, während die ersten Linien der R-Serie, obwohl teilweise überlagert, zu schwach sind, um beobachtet werden zu können. Sehen wir von der Abschattierung der Banden ab, so sind die Aluminiumbanden den violetten Cyanbanden ganz ähnlich gebaut. Doch scheint es, als wäre bei den Aluminiumbanden noch ein schwaches, ganz analog gebautes Satellitensystem vorhanden, wovon aber nur die Bande 4648 der P-Serie für die Messung stark genug war. Wie schon erwähnt wurde, sind die Anfänge der P-Serien immer stärker als diejenigen der R-Serien. Diese unsymmetrischen Intensitätsverhältnisse der Banden setzen sich auch in dem weiteren Verlauf der Banden fort, was am besten daraus hervorgeht, daß die P-Serie viel weiter verfolgt werden kann als die R-Serie[1]).

---

[1]) Ähnliche unsymmetrische Intensitätsverteilungen finden wir bei den Banden von Kupfer, Silber, Gold und Cyan, wie Mecke, Frerichs, Bengtsson, Birge u. a. beobachtet haben, wobei überall der P-Zweig stärker als der R-Zweig zu sein scheint. Auch lassen sich diese Verhältnisse theoretisch vom allgemeinen Gesichtspunkte der Quantenmechanik aus deuten (Kemble, Dieke, Fowler). Wir dürfen aber hier bemerken, daß diese Intensitätsregel in obiger Fassung heute noch keinen Anspruch haben kann, empirisch gesichert zu sein, und vor allem, daß sie sich nicht allen den verschiedenen Bandentypen, die wir heute kennen, anpassen läßt. Eine Reihe von Beispielen lassen sich hierfür anführen. So bei den

Da der Verlauf der Dublettabstände dieses Bandentypus vom theoretischen Standpunkte aus vorher diskutiert worden ist[1]), haben wir diejenigen der Banden 4842 und 4648 relativ besonders genau ausgemessen.

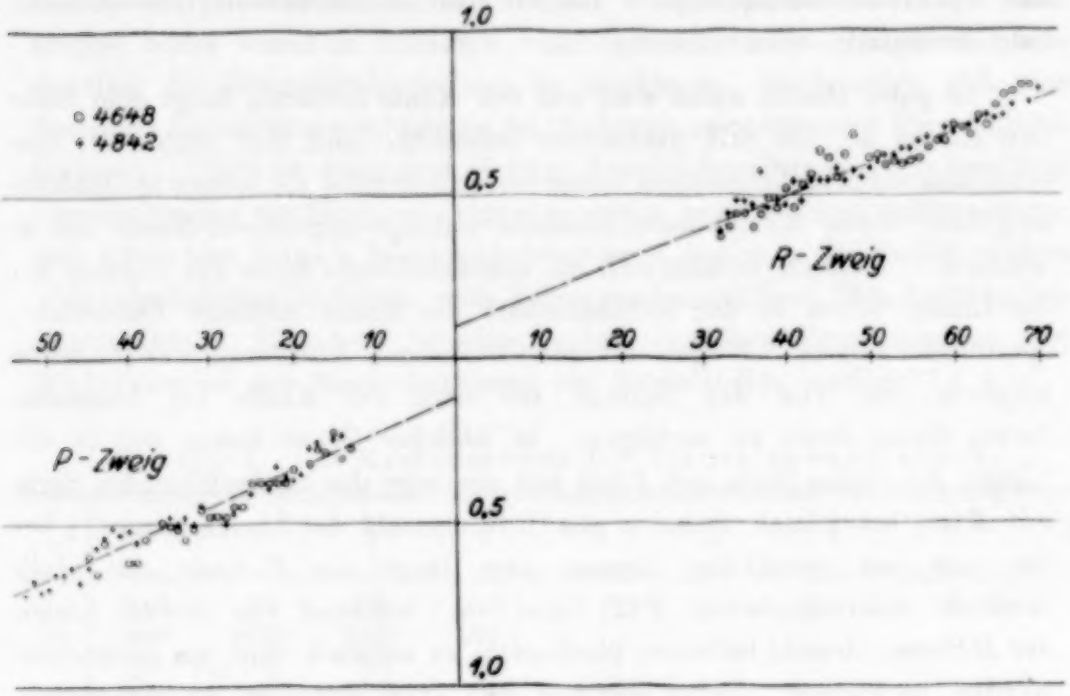


Fig. 1.

In Fig. 1 sind diese Messungen graphisch dargestellt, wobei die Dublettabstände der P-Zweige in der Darstellung negativ gewählt worden sind.

C- und H-Banden, wo in der Gruppe 4300 die P-Serien dreimal schwächer als die Q- und R-Serien sind, während in der Gruppe 3900 die R-Serien am schwächsten sind. Beide Gruppen sind hierzu nach entgegengesetzten Richtungen im Spektrum abschattiert, und zwar so, daß in beiden Fällen die kantenbildenden Serien kleinste Intensität haben. Einige Banden der Zn-, Cd- und Hg-Hydride weisen auch deutliche Intensitätsunterschiede der Serien auf. So sind z. B. in der Bande 4326 von Zn H die Serien, welche mit den Übergängen $F_1(m') \begin{cases} f_1(m) \\ f_2(m) \end{cases}$ korrespondieren, etwa zweimal schwächer als diejenige der Übergänge $F_2(m') \begin{cases} f_1(m) \\ f_2(m) \end{cases}$. In den Kohlenoxydbanden von Ångström und in den weiter unten zu besprechenden Aluminiumhydridbanden, welche beiden Spektra durch einfache $P-Q-R$ erschöpft sind, ist der Q-Zweig von etwa derselben Intensität wie die P- und R-Zweige zusammen. Das Photogramm in Fig. 3 dieser Arbeit zeigt diese Verhältnisse sehr deutlich.

[1]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

Tabelle 2.

Wellenlängezahlen der Aluminiumhydrid-Banden (auf Vakuum reduziert). Intensitätsbezeichnung: 0 schwach; 1, 2, 3 stark; d doppelt; u, uu, uuu diffus.

I		*I*		*I*		*I*	
2 d	24 585,2	1	23 561,5	2	23 431,5	2 d	23 110,0
1	83,6	1	58,3	1	28,8	2 d	078,6
1	82,2	1	57,7	1	28,2	2 d	44,7
1	79,3	1	56,4	1	19,9	2 d	07,6
1 d	76,7	1	55,9	1	19,4	uu	22 967,6
1	72,8	1 d	49,9	2	17,2	—	—
1 d	68,0	1 d	49,1	1	10,0	—	—
0	64,2	1 d	48,6	1	09,3	2	22 965,6
1 u	56,0	1	42,5	2 d	02,7	2	64,9
0	51,6	1	42,0	1	398,7	2	64,1
1	47,6	1 d	37,2	1	98,1	2	61,8
1	41,3	1 d	36,7	2 d	87,1	2	60,7
u u	40.4	1	34,3	1	86,1	2	56,1
1	33,1	1	33,8	1	85,4	2	55,3
1	22,4	1	25.5	1	71,7	2	48,1
1	09,6	1	25,0	1	70.8	2 u	47,4
1	494,1	2 du	21,1	1	55,5	1	39,2
0	91,3	1	15,9	1	55,1	u u	35,3
1	76,0	1	15,4	2 d	54,3	1	27,0
0	70,3	1	05,5	2	37,6	2	23,6
1	55,0	1	05,1	2	36,9	uuu	20,0
1	47,5	uu	01,2	1	19,4	2	18,6
1 u	30,7	2	494,4	1	19,0	2	11,7
1	22,2	2	83,1	2	17,0	3 d	02.9
uu	02,7	uuu	76,0	2	16,4	2	892,2
1	394,4	2	70,3	1	00,7	1	87,0
u u	70,0	1	69,3	1	00,3	2	79,4
1	64,2	1	68,9	2	293,7	1	69,8
1	31,0	1	67,6	2	93,0	2 d	64,2
1 u	294,5	1	67,2	1	81,0	2	50,9
u u	54,7	1	65,1	1	80,6	2 d	46,5
—	—	1	64,8	2 u	66,6	2	30,0
—	—	1	62,3	1	60,4	2 u	25,8
1	23 572,6	1	61,9	1	59,8	2	07,4
1 d	72,1	1	58,8	1	38,7	u u	02,0
1	71,6	1	58,3	1	38,3	2	782,6
1	71,1	1	54,4	u u	35,8	uuu	73,7
1	70,0	1	53,9	1	16,0	2	55,6
1	69,4	1	49.3	1	15,6	uuu	43,0
1	69,0	1	48,8	uuu	00,0	2	26,0
1	66,5	2	45,2	1	191,9	2 u	693,8
1	66 0	1	43,4	1	91.4	u u	58,3
1	64,9	1	42,8	1	66,4	uuu	19,0
1	64,5	1	36,4	1	66,0	—	—
1	62,0	1	35,8	2 d	39,0	—	—

Der Verlauf dieser Dublettabstände ist etwa derselbe wie bei den violetten Cyanbanden. Es scheint uns aber, als wäre eine merkbare Diskontinuität in dem Übergang zwischen dem Verlauf der Dublettabstände beider Zweige vorhanden, was der Theorie von Kratzer widersprechen würde[1])[2]).

Brennt der Bogen in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder Stickstoff, so wird das Spektrum sehr schwach oder es verschwindet sogar. Wir schließen hieraus, daß der Träger der Banden eine Aluminiumoxydverbindung — und zwar ein AlO-Dipol — sein muß.

II. Während eine Untersuchung der Aluminiumoxydbanden wegen des Linienreichtums und komplizierten Baues des Spektrums viele Schwierigkeiten darbietet, zeigt uns das Spektrum des Aluminiumbogens in der Wasserstoffatmosphäre ein besonders klares Strukturbild[3]). Der Bogen wurde mit 240 Volt und 8 Amp. Gleichstrom betrieben und das Spektrum damit nach drei Stunden in den zwei ersten Ordnungen photographiert. Die so benutzte Auflösung genügte, um die Linien der Banden zu trennen. Es wurden vier nach Rot abschattierte Banden bei 4067, 4241, 4354 und 4568 erhalten, wovon aber die letzte für die Ausmessung zu schwach war. In Tabelle 2 sind die Messungen des Spektrums zusammengestellt. Aus den Strukturuntersuchungen der Banden geht hervor, daß diese durch drei Serien erschöpft werden, deren Zuordnung in den Tabellen 3, 4 und 5 näher präzisiert ist. Nehmen wir anfangs an, daß die Banden jedenfalls angenähert durch folgendes Schema sich darstellen lassen:

$$\left.\begin{aligned} P(m) &= F(m-1) - f(m), \\ Q(m) &= F(m) \quad\;\; - f(m), \\ R(m) &= F(m+1) - f(m), \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

so fallen diejenigen Linien aus, welche mit den Übergängen aus $F(0)$ und $F(1)$ in $f(0)$ korrespondieren. Von einer Ausnahme — dem Fehlen der Linie $P(3)$ in der Bande 4067 — abgesehen, fangen die Serien einer

---

[1]) Eine Modifikation des von Kratzer gegebenen Emissionsschemas der Cyanbanden wurde von G. Dieke vorgeschlagen (Physica **5**, 178, 1925, Nr. 5). Auch diese Anordnung fordert aber einen stetigen Übergang zwischen den ΔR und den ΔP.

[2]) Die obenerwähnte Diskontinuität scheint jedoch zu verschwinden, wenn die Numerierung um 9 Einheiten erhöht wird.

[3]) Das Spektrum ist zuvor von E. Howson (Astrophys. Journ. **36**, 286, 1912) und von Mörikofer, l. c., untersucht worden. Die von diesen Forschern gelieferten Messungen reichen aber nicht aus, die Struktur des Spektrums zu behandeln.

Bande so mit starken $R(1)$-, $Q(2)$- und $P(3)$-Linien an. Diese Linien gehören nach unserem Schema demselben Anfangsterm $F'(2)$ an, wodurch die Annahme gestützt wird, daß das erregte Molekül, wie im Schema (1), durch einen einzigen Spektralterm darzustellen sei. Um nun das Schema

Tabelle 3.

m	P	Q	R
1	—	—	24 564,2
2	—	24 551,6	72,8
3	?	47,6	79,3
4	24 509,6	41,3	83,6
5	491,3	33,1	85,2
6	70,3	22,4	—
7	47,5	09,6	82,2
8	22,2	494,1	76,7
9	394,4	76,0	68,0
10	64,2	55,0	56,0
11	31,0	30,7	40,4
12	294,5	02,7	—
13	54,7	370,0	—

Tabelle 4.

m	P	Q	R
1	—	—	23 483,1
2	—	23 470,3	94,4
3	23 445,2	68,9 69,3	505,1 505,5
4	31,5	67,2 67,6	15,4 15,9
5	17,2	64,8 65,1	25,0 25,5
6	02,7	61,9 62,3	33,8 34,3
7	387,1	58,3 58,8	42,0 42,5
8	70,8	53,9 54,4	48,6 49,1
9	54,3	48,8 49,3	55,9 56,4
10	36,9	42,8 43,4	61,6 62,0
11	319,0 319,4	35,8 36,4	66,0 66,5
12	00,3 00,7	28,2 28,8	69,0 69,4
13	280,6 281,0	19,4 19,9	71,1 71,6
14	59,8 60,4	09,3 10,0	72,1 72,6
15	38,3 38,7	398,1 398,7	71,6 72,1
16	15,6 16,0	85,4 86,1	69,4 70,0
17	191,4 191,9	371,7	64,5 64,9
18	66,0 66,4	355,1 355,5	57,7 58,1
19	139,0	337.6	549,9
20	10,0	316,4 317,0	536,7 537,2
21	078,6	293,0 293,7	521,1
22	44,7	266,6	01,2
23	07,6	35,8	476,0
24	22 967,6	00,0	—

weiter zu prüfen, ist in Tabelle 6 und 7 ein Versuch gemacht, die $F(m)$- und die $f(m)$-Terme der Banden zu isolieren. Ist das Schema als endgültig zu betrachten, so erwarten wir, daß in jeder Bande die Relationen

$$R(m) - Q(m) = Q(m+1) - P(m+1) \quad (2)$$

$$R(m-1) - Q(m) = Q(m-1) - P(m) \quad (3)$$

gelten sollen. Diese Differenzen zeigen aber deutliche Kombinationsdefekte, die mit m wachsen. Wir schließen hieraus, daß die Spektralterme des Schemas (1) einigermaßen differenziert werden müssen, und zwar sind wir aus mehreren Gründen geneigt anzunehmen, daß diese Differenzierung ausschließlich den $f(m)$-Termen des Schemas zukommt. Die Aluminiumbanden gehorchen somit einem komplizierteren Schema als demjenigen der ähnlich gebauten CO-Banden von Ångström.

Tabelle 5.

m	P	Q	R
1	—	—	22 939,2
2	—	22 927,0	48,1
3	22 902,9	23,6	55,3
4	887,0	18,6	60,7
5	69,8	11,7	64,1
6	50,9	02,9	65,6
7	30,0	892,2	64,9
8	07,4	79,4	61,8
9	782,6	64,2	56,1
10	55,6	46,5	47,4
11	26,0	25,8	35,3
12	693,8	02,0	20,0
13	58,3	773,7	—
14	19,0	—	—

Um nun die Banden in ein System zusammenzufassen, vergleichen wir die in den Tabellen 6 und 7 berechneten Differenzen untereinander. Es erhellt sofort, daß die Banden 4067 und 4241 demselben Endzustand, die Banden 4067 und 4354 demselben Anfangszustand zugehören. Wir bekommen so, die Fig. 2 gezeichneten Niveauschemas des Systems, wobei n und p die Kernschwingungszahlen der Zustände angeben. Die obenerwähnte Differenzierung der Endzustände wird dabei durch doppelt gezeichnete Niveaus angegeben. Da jedenfalls die Relation (2) nicht die Anfangterme des Spektrums isolieren kann, so wäre zu erwarten, daß in der Tabelle 6 die Zahlen der Anfangsterme [$\Delta F(m)$] von denjenigen der Endzustände beeinflußt sein würden. Jedoch sind die Zahlen der

Spalten 2 und 4 bzw. 5 und 7 miteinander in bester Übereinstimmung. Das Fehlen der hier zu erwartenden Kombinationsdefekte ist wohl darauf

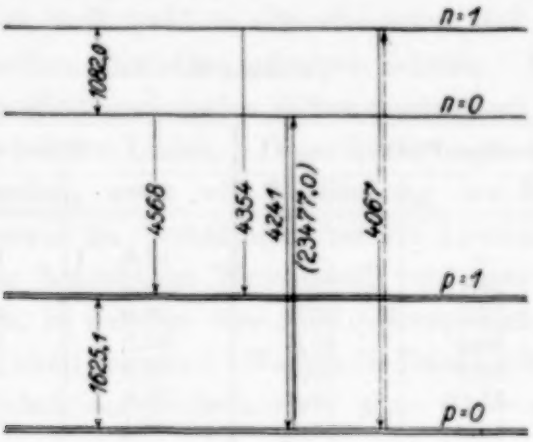


Fig. 2.

zurückzuführen, daß die Termdifferenzierung auf beide Endzustände ($p = 0{,}1$) in gleicher Weise zutreffen möchte. Daß die so gefundenen

Tabelle 6.

m	$Q(m) - P(m)$			$R(m) - Q(m)$		
	4067	4241	4354	4067	4241	4354
2	—	—	—	21,2	24,1	21,1
3	—	23,9	20,7	31,7	36,2	31,7
4	31,7	35,9	31,6	42,3	48,3	42,1
5	41,8	47,8	41,9	52,1	60,3	52,4
6	52,1	59,4	52,0	62,8	71,9	62,7
7	62,1	71,4	62,2	72,6	83,8	72,7
8	71,9	83,4	72,0	82,6	94,7	82,4
9	81,6	94,8	81,6	92,0	107,1	91,9
10	90,8	106,2	90,9	101,0	118,7	100,9
11	99,7	116,9	99,8	109,7	130,2	109,5
12	108,2	128,0	108,2	—	140,7	118,0
13	115,3	138,9	115,4	—	151,7	—
14	—	149,6	—	—	162,7	—
15	—	159,9	—	—	173,5	—
16	—	170,0	—	—	183,9	—
17	—	180,0	—	—	193,0	—
18	—	189,1	—	—	202,7	—
19	—	198,6	—	—	212,3	—
20	—	206,7	—	—	220,3	—
21	—	214,8	—	—	227,7	—
22	—	221,9	—	—	234,6	—
23	—	228,2	—	—	240,2	—
24	—	232,4	—	—	—	—

Zustände den Kernschwingungen zugeschrieben werden, wird aus der Größenordnung ihrer Frequenzzahlen sowie durch die weiter unten zu besprechenden Stabilitätsverhältnisse der Zustände wahrscheinlich gemacht.

Tabelle 7.

m	$Q(m-1) - P(m)$			$R(m-1) - Q(m)$		
	4067	4241	4354	4067	4241	4354
2	—	—	—	12,6	12,8	12,2
3	—	25,1	24,1	25,2	25,3	24,5
4	38,0	37,6	36,6	38,0	37,9	36,7
5	50,0	50,2	48,8	50,5	50,7	49,0
6	62,8	62,3	60,8	62,8	63,2	61,2
7	74,9	75,0	72,9	75,6	75,5	73,4
8	87,4	87,8	84,8	88,1	88,1	85,5
9	99,7	99,9	96,8	100,7	99,8	97,6
10	111,8	112,2	108,6	113,0	113,1	109,6
11	124,0	123,9	120,5	125,3	125,7	121,6
12	136,2	135,6	132,0	137,7	137,8	133,3
13	148,0	147,7	143,7	—	149,5	146,3
14	—	159,6	154,7	—	161,7	—
15	—	171,2	—	—	174,0	—
16	—	182,6	—	—	186,1	—
17	—	194,1	—	—	198,0	—
18	—	205,5	—	—	209,4	—
19	—	216,3	—	—	220,4	—
20	—	227,6	—	—	233,2	—
21	—	238,1	—	—	243,6	—
22	—	248,7	—	—	254,5	—
23	—	259,0	—	—	265,4	—
24	—	268,2	—	—	276,0	—

Doch steckt hierin immer die Möglichkeit, daß die beiden Anfangszustände ($n = 0,1$) des Spektrums wie bei den Bandenspektra der Zn-, Cd- und Hg-Hydride zwei verschiedenen Elektronenzuständen zugehören[1]).

Die Nullage der Bande 4241:

$$\nu = 23477{,}0,$$

entspricht der Elektronenfrequenz des Spektrums. Die von uns nicht gemessene Bande 4568 paßt vortrefflich mit dem Übergang $n = 0 \longrightarrow p = 1$ in das System hinein.

Die Linien der Bande 4241 sind beinahe alle in enge Dublette aufgelöst worden, welche einen konstanten Komponentenabstand von etwa

[1]) E. Hulthén, Nature, Oktober 1925.

0,5 cm^{-1} haben. Obwohl die Linien der Bande 4067 vielleicht ein wenig nach außen diffus sind, zeigen sich entweder hier oder in der Bande 4354 ähnliche Dublettaufspaltungen der Linien. Dies setzte uns beim ersten Anblick in Erstaunen, weil wohl zu erwarten wäre, daß alle Linien eines Bandensystems denselben Charakter aufzeigen müssen. Nun sind aber die Dublette der Bande 4241 nach außen diffus abschattiert und haben somit den Charakter umgekehrter Linien. Diese Erklärungsmöglichkeit scheint uns besonders plausibel, wenn wir die Stellung der Bande im System ($n = 0$, $p = 0$) sowie die Verhältnisse bei der Lichtquelle in Betracht ziehen. Der Bogen brannte im Wasserstoff von einer dichten Aureole kalter Gase umgeben, in welchen dem Absorptionsprozeß $p = 0 \longrightarrow n = 0$ große Wahrscheinlichkeit zukommt. Warum die Bande 4067 ($n = 1, p = 0$) nicht dieselben Umkehrungserscheinungen $p = 0 \longrightarrow n = 1$ zeigt, ist

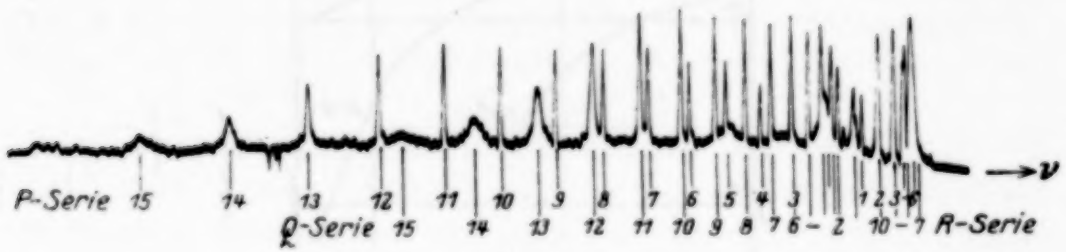


Fig. 3.

wohl auf die geringere apriori-Wahrscheinlichkeit dieses Überganges zurückzuführen. Ebenso folgt aus diesen Überlegungen, daß der AlH-Dipol längere Zeit im Zustand $p = 0$ verweilen kann. Die hier berichteten Absorptionserscheinungen sind im Fig. 2 durch Doppelpfeile der Übergänge angegeben.

Die letzten Linien der Bandenserien zeigen alle merkliche Anomalien. So sind in der Bande 4241 die Linien $P(23)$, $Q(22)$, $R(21)$ verbreitert (in Tabelle 2 mit u bezeichnet). Die nachfolgenden Linien der Serien sind noch stärker diffus (u, $uu\ldots$), so daß die Serien in nebelhaften Schwärzungen enden. In den Banden 4067 und 4354 fangen ähnliche Erscheinungen bei den Linien $P(12)$, $Q(11)$, $R(10)$ an. Ebenso wird in allen drei Banden die zweite Differenz zwischen den anomalen Linien gesteigert (= Rotverschiebung der Linien). Fig. 3 zeigt ein Photogramm der Bande 4354, wo die Verbreiterungen der Linien am Ende der Serien deutlich hervortreten. Das Photogramm wurde mit einem von Siegbahn[1])

[1]) M. Siegbahn, Phil. Mag. **48**, 217, 1924.

konstruierten Photometer aufgenommen. Es folgt nun ohne weiteres aus der Verteilung dieser Anomalien unter den Serien und den Banden, daß sie auf Störungen der erregten Zustände ($n = 0{,}1$) zurückzuführen sind[1]). Wahrscheinlich stehen diese Intensitätsanomalien in engem Zusammenhang mit den Rotverschiebungen der Linien. Um diese Annahme zu prüfen, analysieren wir die in den Tabellen 6 und 7 berechneten Termdifferenzen $\Delta F(m)$ und $\Delta f(m)$. In Fig. 4 ist hiernach der Verlauf der zwei Differenzen $\Delta^2 F(m)$ und $\Delta^2 f(m)$ der Spektralterme graphisch dargestellt. Während die letzten Größen ziemlich konstant verlaufen, nehmen die ersten im Störungsgebiet sehr schnell ab. Die Abnahme dieser Größen

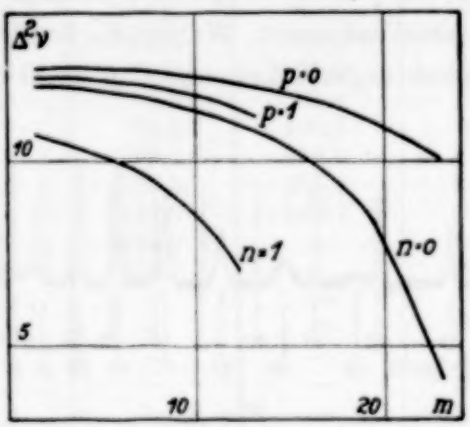


Fig. 4.

schreiben wir einer Zunahme des Elektronenimpulses und des Kernabstandes des Moleküls zu, was alles auf eine beginnende Dissoziation desselben hindeutet[2]). Für die festere Molekülbindung der Normalzustände sprechen eben die Größenverhältnisse der Kernschwingungen beider Zustände ($\nu_1 = 1625$, $\nu_1' = 1082$) sowie auch, daß der Kernabstand des erregten

[1]) In seiner Dissertation weist Mörikofer (l. c.) auch auf diesen bemerkenswerten Abschluß der Serien hin. Er beschreibt die Erscheinungen so, als treten die letzten Linien der Serien einmal auf (Form I), verschwinden aber ein andermal (Form II). Aus der Vergleichung seiner Messungen mit den unsrigen geht hervor, daß es sich hier eben um die diffusen Linien handelt. Es sei hier weiter bemerkt, daß ähnliche Erscheinungen von R. Mulliken (Phys. Rev. **24**, 509, 1925) beobachtet worden sind, indem er eine Bande 3500 des Ca H-Moleküls analysierte. Hier enden die Serien mit einer starken, nach Rot verschobenen Linie. In Analogie mit den Verhältnissen bei den Al H-Banden nehmen wir an, daß die nachfolgenden Linien der Serien, wegen starker, Verbreiterungen derselben, zu schwach sind, um beobachtet werden zu können.

[2]) Ähnliche Betrachtungen wurden über die nichterregten Zustände des Hg H-Dipols angestellt; E. Hulthén, ZS. f. Phys. **32**, 32, 1925; Nature, Oktober 1925.

Moleküls am größten ist, d. h. daß die Banden nach Rot abschattiert sind [1]).

Gehen wir vom Schema (1) aus, so gelangen wir zu den folgenden Werten für das Trägheitsmoment und den Kernabstand des nichterregten Moleküls:

$$I = 1{,}54 \cdot 10^{-40}\ \mathrm{g/cm^2}$$
$$l = 0{,}984 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm}.$$

Lund, August 1925.

---

[1]) R. T. Birge (Abstract 23, Phys. Rev. **25**, 240, 1925) und R. Mecke (ZS. f. Phys. **32**, 823, 1925) haben gezeigt, daß die Relation zwischen wachsendem Trägheitsmoment und abnehmender Kernschwingungsfrequenz bei der Erregung des Leuchtelektrons als eine Regel zu bezeichnen ist, von der man bis heute keine Ausnahme kennt.

Was bedeutet die Separierbarkeit der Hamiltonschen Differentialgleichung für die Periodizität einer Bewegung?

Von **E. Fues** in Stuttgart.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 3. Oktober 1925.)

§ 1. Die eindeutige Separierbarkeit der Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung wird in der Literatur häufig als Kennzeichen des bedingt periodischen Bewegungstyps bezeichnet. Sie ist zwar hinreichend, aber nicht notwendig für mehrfache Periodizität. Auch ist vielfach die Ansicht vertreten, das zur eindeutigen Separation notwendige Koordinatensystem sei durch die physikalisch ausgezeichneten Grenzflächenscharen der Bahnbereiche gegeben. Das trifft zwar in allen bekannten praktischen Fällen infolge gewisser Symmetrieeigenschaften der Hamiltonschen Funktion zu, ist aber nicht mathematisch notwendig. § 2. Als notwendiges und hinreichendes Kennzeichen bedingt periodischer Bewegung ergibt sich, abgesehen von Grenzfällen, die „Integrierbarkeit" derselben, d. h. die Existenz von f unabhängigen, endlich vieldeutigen, ersten Integralen, welche den Impulsvektor als Funktion der Lage allein bestimmen.

§ 1. Wenn man ein allgemeines Kennzeichen für die mehrfache Periodizität einer Bewegung aus ihrer Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung aufstellen will, und einer vielfach ausgesprochenen Erfahrungsregel folgend, zunächst die Separierbarkeit der Gleichung dafür verantwortlich macht, stößt man auf folgende Schwierigkeit:

Es sei $S(q_1 \dots q_f \alpha_1 \dots \alpha_f)$ ein beliebiges vollständiges, oder auch (für feste α) partikuläres Integral der Hamiltonschen Differentialgleichung

$$H\left(\frac{\partial S}{\partial q_1} - \frac{\partial S}{\partial q_f}\, q_1 \dots q_f\right) = W.$$

Man denke sich über dem Lagenraum der q_k in einer weiteren Dimension die Funktion S aufgetragen. Die so erhaltene f-dimensionale Fläche sei im folgenden kurz als „Wirkungsfläche" bezeichnet, einmal in Erinnerung an die Bedeutung von S als Wirkungsfunktion $\int 2T\,dt$ in manchen Fällen, zweitens um damit gleichzeitig ihre Invarianz gegenüber Koordinatentransformationen zum Ausdruck zu bringen. Man kann nun leicht zeigen, daß es immer ein Koordinatensystem gibt, in welchem S in eine Summe von Funktionen zerfällt, die einzeln nur von je einer Koordinate abhängen:

$$S = \sum\nolimits_k S_k(Q_k \alpha_1 \dots \alpha_f),$$

so daß der $\varkappa$-te Impuls

$$P_k = \frac{\partial S}{\partial Q_k} = \frac{\partial S_k}{\partial Q_k}$$

Funktion von Q_k allein wird, was gleichbedeutend ist mit Separation der Variablen in der Hamiltonschen Funktion.

Dazu wähle man als eine Schar von Koordinatenflächen $Q_1 = \text{const}$ die $(f-1)$-dimensionalen Niveauflächen $S = \text{const}$ der Wirkungsfläche. Man setze also

$$Q_1 = S(q_1 \dots q_f \alpha_1 \dots \alpha_f) = f_1. \tag{1}$$

Weiter wähle man völlig willkürlich irgendwelche Schnittflächenscharen

$$\begin{aligned} Q_2 &= \mathfrak{f}_2(q_1 \dots q_f \alpha_1 \dots \alpha_f), \\ &\dots\dots\dots\dots\dots, \\ Q_f &= \mathfrak{f}_f(q_1 \dots q_f \alpha_1 \dots \alpha_f), \end{aligned} \tag{1'}$$

dann ist im neuen Koordinatensystem

$$\frac{\partial S}{\partial Q_k} = \begin{cases} 1 \text{ für } k = 1, \\ 0 \text{ für } k = 2 \dots f, \end{cases}$$

also unabhängig von allen Q_k. Auch noch wenn man durch beliebige lineare Transformationen neue Koordinaten

$$Q_k' = \sum_i a_{ki} Q_i \tag{2}$$

einführt, gilt

$$\frac{\partial S}{\partial Q_k'} = \text{const},$$

und schließlich kann man jedes dieser Systeme noch beliebigen Maßstabsänderungen

$$Q_k'' = F_k(Q_k') \tag{3}$$

unterwerfen, ohne die Eigenschaft

$$\frac{\partial S}{\partial Q_k''} = P_k''(Q_k'')$$

zu verletzen. Es existiert also für jede beliebige Wirkungsfläche eine unendliche Fülle von Separationskoordinatensystemen und sie alle haben ersichtlich nichts mit den Grenzen des Bahnbereichs zu tun. Die Frage, ob feste Bahngrenzen vorhanden sind, und ob mehrfache Periodizität vorliegt, wurde überhaupt noch nicht berührt.

Doch wäre es verfrüht, die eingangs erwähnte Erfahrungsregel schon für unrichtig zu halten, denn sie meint stillschweigend, meist ohne daß dies erwähnt wird, gar nicht Separation der Variablen schlechtweg, sondern eindeutige Separation mit Hilfe desselben Koordinatensystems in allen Abschnitten der Bewegung. Wieviel weitergehend diese Forderung ist, wird leicht deutlich an irgend einer Bewegung mit ausgesprochenen Librationen, z. B. der des räumlichen anisotropen Oszillators.

Für den Hin- und Rückgang jeder Koordinate hat $p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}$, also die Neigung der Wirkungsfläche gegen die q_k-Achse, verschiedene Werte. Zur Unterscheidung bezeichnen wir sie mit p_k und $\overline{p_k}$. Die drei Funktionspaare $p_1\,\overline{p_1}$, $p_2\,\overline{p_2}$, $p_3\,\overline{p_3}$ ermöglichen dann die Konstruktion von $2^3 = 8$ verschieden gestalteten Wirkungsflächen über demselben Bahnbereich. Diejenige Wirkungsfläche, welche für beliebig lange Zeiten das Wirkungsintegral der Bewegung direkt abzulesen gestattet, setzt sich aus vielen Blättern übereinander zusammen. Zwei aufeinanderfolgende Blätter besitzen einen gemeinsamen Rand, dessen Projektion R auf den q-Raum, der Verzweigungsort der Wirkungsfunktion, zusammenfällt mit einer der Librationsgrenzen. Die oszillierende Bewegung erfordert in periodischem Wechsel die Aufeinanderfolge von p_k mit $\overline{p_k}$-Blättern, so daß dieselbe Blattsorte immer in Vielfachen eines Grundabstands sich wiederholt. Beim räumlichen Oszillator sind drei solcher Grundabstände, die drei Periodizitätsmoduln der Wirkungsfunktion, in die Wirkungsfläche eingebaut. Sie sind nichts anderes als die drei charakteristischen Konstanten J_k der Bewegung, also die „Wirkungsvariablen".

Wie Kneser[1]) gezeigt hat, ist ein solcher mehrfach periodischer Aufbau der Wirkungsfläche notwendig und hinreichend verbunden mit mehrfacher zeitlicher Periodizität der Bewegung. Übrigens folgt der periodische Aufbau notwendig immer dann, wenn nur eine endliche Anzahl verschieden gestalteter Blätter der Wirkungsfunktion vorhanden sind. Die festen Ränder ergeben sich aus der Forderung, daß sich zwei aufeinanderfolgende Blätter wegen des stetigen Übergangs der $p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}$ in ihnen nicht schneiden, sondern berühren müssen. Das führt auch zwingend zu einer bestimmten Aufeinanderfolge der Blätter und damit zu periodischem Aufbau, wenigstens wenn nicht einzelne der Ränder zusammen-, oder ins Unendliche fallen, was wir hier ausschließen wollen. Die Überlegungen lassen sich leicht auf diese Fälle ausdehnen. Unter Außerachtlassung dieses Ausnahmefalls können wir also sagen: Ein notwendiges und hinreichendes Kennzeichen bedingt periodischer Bewegung ist die Existenz nur endlich vieler verschieden gestalteter Blätter der Wirkungsfläche.

Ist nun diese Formulierung identisch mit der eindeutigen Separierbarkeit der Hamiltonschen Differentialgleichung und geben die Scharen

[1]) Math. Ann. 84, 277, 1921.

fester Bahngrenzen R wirklich das Separationskoordinatensystem? Es ist oftmals ausgeführt worden, und hier überflüssig zu bemerken, daß die eindeutige Separation von H, abgesehen von Bewegungen, die ins Unendliche verlaufen, auf den bedingt periodischen Typus führt. Daß aber umgekehrt, wenigstens mathematisch, die eindeutige Separierbarkeit von H nicht notwendig aus der Existenz endlich vieler verschiedener Blätter der Wirkungsfläche folgt, sieht man so ein:

Am Anfang dieses Paragraphen wurde gezeigt, wie jedes einzelne Blatt einer Wirkungsfläche unendlich viele Separationskoordinatensysteme aufzufinden erlaubt, die freilich zunächst nur für diesen Zweig der Wirkungsfunktion gelten. Es waren aber bei der Konstruktion des ersten Separationssystems in Formel (1') noch $(f-1)$ Flächenscharen $Q_2 \dots Q_f$ willkürlich gewählt. Wählt man sie, ähnlich wie Q_1, in Übereinstimmung mit den Niveauflächen weiterer $(f-1)$ Zweige der Wirkungsfunktion, die wir durch obere Indizes unterscheiden wollen, also

$$Q_k = S^{(k)}_{(q_1 \dots q_f)} ,$$

so ist ein allen diesen Zweigen gemeinsames Separationssystem gefunden. Auch hierauf können noch die Transformationen (2) und (3) angewendet werden, ohne daß diese Eigenschaft verloren geht. Man muß es aber als einen ganz besonderen, freilich häufigen, Spezialfall betrachten, wenn eines dieser Systeme noch mit einem Separationssystem eines weiteren Zweiges von S zusammenfällt, wenn vollends, wie beim räumlichen Oszillator, alle acht Zweige durch dasselbe Koordinatensystem separiert werden. Daß dies geschieht, liegt an der besonderen Symmetrie der Hamiltonschen Funktion, bzw. der Werte f_k und $\overline{p_k}$.

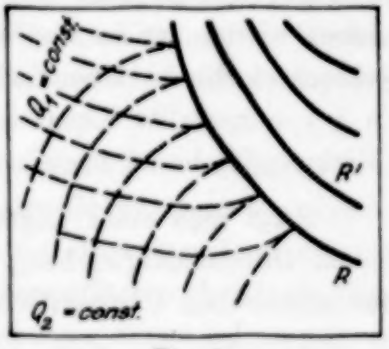


Fig. 1.

Und welche Rolle spielen die Ränder R unter den Separationssystemen?

Beschränken wir uns einen Augenblick auf den Fall zweier Freiheitsgrade und betrachten wir zwei Blätter der Wirkungsfläche in der Nähe ihres gemeinsamen Randes. Die Figur stellt die Projektion derselben auf die $q_1\,q_2$-Ebene dar, die beiden übereinanderprojizierten Blätter sind kenntlich an den beiden Niveaulinienscharen $Q_1 = \text{const}$ und $Q_2 = \text{const}$, die, wie oben gezeigt wurde, jedenfalls ein gemeinsames Separationssystem der beiden Blätter bilden. Da aber auch ein durch beliebige lineare

Transformation daraus hervorgehendes System, z. B. das System der Netzdiagonalen brauchbar ist, so gehört der Rand R, auf dem sich die Niveaulinien beider Blätter berühren, notwendig diesem speziellen gemeinsamen Separationssystem an. Auch hier muß man es als einen Spezialfall ansehen, wenn gerade das Diagonalensystem identisch ist mit dem allen Zweigen von S gemeinsamen Separationssystem. Und eine weitere Besonderheit ist es, wenn außer dem festen Rand R auch alle übrigen (R') seiner Schar diesem System angehören.

Man kommt also zu dem Schluß, daß die eindeutige Separierbarkeit der Hamiltonschen Differentialgleichung zwar hinreichend, aber nicht mathematisch notwendig ist für die bedingte Periodizität einer Bewegung. Existiert ferner ein eindeutiges Separationssystem, so gehören ihm die festen Librationsgrenzen der Bahn und erst recht die ganzen Scharen von Librationsgrenzen nicht notwendig an.

§ 2. Was ist nun aber ein Kriterium für bedingt periodische Bewegung, das den tieferen Grund für die außerordentliche Gesetzmäßigkeit derselben erkennen und gleichzeitig verstehen läßt, warum man darüber hinaus niemals andere Bewegungstypen hat vollständig untersuchen können? (Wir ziehen wieder nur im Endlichen verlaufende Bewegungen in Betracht und betrachten die ins Unendliche reichenden als Grenzfall von diesen.) Das in § 1 aufgestellte Kennzeichen endlich vieler verschiedener Blätter der Wirkungsfläche ist für ein tieferes Verständnis unbefriedigend.

Folgt man einer allgemeinen Integrationsmethode der Hamiltonschen Differentialgleichung, die von Jacobi stammt, und übersetzt sie ins anschaulich Geometrische, so hellt sich der Zusammenhang auf.

Jacobi gibt folgendes Verfahren an: Man berechne außer dem Energieintegral $H(p\,q) = W$, das wir der Symmetrie wegen im folgenden

$$F_1(p\,q) = \alpha_1$$

schreiben, weitere Integrale der Bewegung. Zunächst ein Integral $F_2 = \alpha_2$ aus

$$(F_1\,F_2) = 0.$$

$F_1\,F_2)$ bedeutet dabei den Poissonschen Klammerausdruck

$$\sum_k \left(\frac{\partial F_1}{\partial p_k}\frac{\partial F_2}{\partial q_k} - \frac{\partial F_1}{\partial q_k}\frac{\partial F_2}{\partial p_k}\right),$$

so daß sich F_2 nur aus einer linearen partiellen Differentialgleichung bestimmt, wofür es allgemeine Methoden gibt. Dann ein Integral $F_3 = \alpha_3$ aus den simultanen Differentialgleichungen

$$(F_1 F_3) = 0, \quad (F_2 F_3) = 0$$

und so fort bis $F_f = \alpha_f$, so daß immer $(F_i F_k) = 0$ erfüllt ist. Die f Integrale $F_i = \alpha_i$ löse man nach den p_k auf

$$p_k = p_k (q_1 \dots q_f \alpha_1 \dots \alpha_f) = \frac{\partial S}{\partial q_k}$$

und bestimme schließlich S aus der totalen Differentialgleichung

$$dS = \sum_k p_k dq_k$$

als vollständiges Integral. Die Herleitung der p_k bürgt dafür, daß die Integrabilitätsbedingungen erfüllt sind, wie sich allgemein beweisen läßt[1]).

Denkt man sich im Phasenraum die Schar der $(2f-1)$-dimensionalen Energieflächen $F_1 = \alpha_1$ und, sie erfüllend, alle möglichen Phasenbahnen, deren Elemente durch die kanonischen Gleichungen bestimmt sind:

$$dp_k = -\frac{\partial F_1}{\partial q_k} dt, \qquad dq_k = \frac{\partial F_1}{\partial p_k} dt,$$

so bedeutet die Poissonsche Gleichung $(F_1 F_k) = 0$ nichts weiter, als daß der „Gradient" der $(2f-1)$-dimensionalen Integralfläche $F_k = \alpha_k$ senkrecht stehen muß auf dem Phasenbahnelement, mit anderen Worten, daß jede Integralfläche durch ein Phasenbahnbüschel hindurchgelegt werden muß.

Nun sind aber zwei grundsätzlich verschiedene Fälle möglich: Entweder verläuft die Phasenbahn auf der Energiefläche „quasiergodisch", erfüllt also das ganze $(2f-1)$-dimensionale Gebiet derselben mit der Zeit überall dicht, dann werden auch die Integralflächen durch sie ihren unendlich vielen, sich nicht schließenden Windungen derart folgen müssen, daß sie mit der Zeit einen $2f$-dimensionalen Bereich dicht erfüllen. Verschiedene Integralflächen einer Schar werden sich durchdringen, die Werte α_i werden in jedem Phasenbahnelement nur unendlich vieldeutig bestimmt sein. Es existiert außer der Energiegleichung kein eindeutiges Integral.

Oder: Die Phasenbahn erfüllt nur ein $(2f-n)$-dimensionales Gebiet der Energiefläche dicht. Dann sind außer der Energiefläche noch $(n-1)$ unabhängige einblättrige Integralflächen möglich. Die Werte α_i

[1]) Vgl. z. B. A. R. Forsyth, Differentialgleichungen, § 208 ff., Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1912.

sind für jedes Phasenbahnelement in ihnen bestimmt, es existieren außer $F_1 = \alpha_1$ noch $(n-1)$ unabhängige eindeutige Integrale der Bewegung.

Wenn vollends $n = f$, so sind insgesamt f eindeutige (oder endlich vieldeutige) Integrale möglich. Das Schnittgebilde G der entsprechenden f Integralflächen ist selbst f-dimensional und gibt, auf den q-Raum projiziert, den Bahnbereich. Über jedem Punkt desselben liegt ein oder liegen endlich viele Punkte von G, an deren „Höhe" die Werte der zugehörigen $p_k\, \overline{p}_k\, \overline{\overline{p}}_k \ldots$ direkt abzugreifen sind. Den Beweis hierfür, allerdings nur bei zwei Freiheitsgraden, hat Kneser in § 8 seiner schon zitierten Arbeit gegeben. Endlich viele p_k in jedem Bahnpunkte bedeutet aber endlich vieldeutige Bestimmtheit des Impulsvektors in jeder Lage und hat mathematisch zur Folge die Endlichvielgestaltigkeit der Blätter der Wirkungsfläche. Das führt, wie wir gesehen haben, auf bedingt periodischen Bewegungstypus. Man kann also (unter Miteinbeziehung der Grenzfälle von ins Unendliche gehender Bewegung) einfach unterscheiden zwischen „integrierbaren" Bewegungen, genauer solchen, bei denen f endlich vieldeutige Integrale der Bewegung existieren und der Impulsvektor für alle Zeiten ein und dieselbe Funktion der Lage bleibt, das sind, wenn sie ganz im Endlichen verlaufen, die bedingt periodischen. Und „nichtintegrierbaren", bei welchen auch schon die erste Stufe der Integration, die Funktionsbeziehung zwischen Impuls und Lage nicht vollständig und endlich vieldeutig herzustellen ist.

Die β-Strahlspektren von Radioactinium und seinen Zerfallsprodukten.

Von **Otto Hahn** und **Lise Meitner** in Berlin-Dahlem.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 20. Oktober 1925).

Es wird Radioactinium, getrennt von allen seinen Zerfallsprodukten, hergestellt und sein β-Strahlspektrum aufgenommen. Durch Wiederholung der Aufnahmen zu verschiedenen Zeiten wird eine mit der Nachbildung der Zerfallsprodukte parallelgehende Veränderung des Spektrums festgestellt, welche eine Zuteilung der β-Strahllinien zum Radioactinium bzw. zu seinen Zerfallsprodukten, Actinium X und aktivem Niederschlag, ermöglicht. Kontrolliert wird diese Zuordnung durch Aufnahme von reinem Actinium X + aktivem Niederschlag. Um noch die Spektren von Actinium X und aktivem Niederschlag voneinander zu trennen, werden auch Aufnahmen mit dem aktiven Niederschlag allein ausgeführt.

Zu den typischen α-strahlenden Substanzen, die neben ihrer α-Strahlung eine leicht nachweisbare β-Strahlung besitzen, gehört auch das Radioactinium [1]). Würden diese β-Strahlen aus dem Kern des Radioactiniums kommen, so müßte ein diesem Kernzerfall entsprechendes Umwandlungsprodukt vorhanden sein, d. h. aus dem Thorisotop Radioactinium müßte ein Protactiniumisotop entstehen. Daß dies nicht der Fall ist, haben wir in einer eingehenden Untersuchung gezeigt [2]). Die β-Strahlen müssen daher sekundär entstehen, also nach der jetzt üblichen Auffassung durch Kern-γ-Strahlen im eigenen Atom ausgelöst werden. Die Verhältnisse liegen sonach ähnlich wie beim Radium, es handelt sich wieder um eine α-Strahlenumwandlung, die von einer Kern-γ-Strahlung begleitet ist. Es war nun von Interesse, das β-Strahlspektrum sowohl des Radioactiniums als auch seiner Zerfallsprodukte Actinium X und aktiven Niederschlag möglichst getrennt voneinander aufzunehmen. Schon vor einer Reihe von Jahren haben wir in Gemeinschaft mit O. v. Baeyer versucht, das β-Strahlspektrum des Radioactiniums und seiner Zerfallsprodukte festzustellen [3]). Wir verfügten aber damals nicht über genügend starke Präparate und auch die notwendigerweise verwendete Apparatur war so ungünstig, daß nur die stärksten Linien erhalten werden konnten und eine eindeutige Zuordnung zu den einzelnen Zerfallsprodukten nicht möglich war.

---

[1]) O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **9**, 697, 1908.
[2]) O. Hahn und L. Meitner, ZS. f. Phys. **2**, 60, 1920.
[3]) O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **14**, 321, 1913.

Wir haben jetzt diese Versuche unter günstigeren Bedingungen neu aufgenommen, vor allem mit stärkeren Präparaten, für deren leihweise Überlassung wir Herrn Prof. Stefan Meyer in Wien auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

1. Radioactinium. Die Schwierigkeit bei diesen Versuchen liegt in der Notwendigkeit, das Radioactinium aus dem Actinium frei von allen seinen Zerfallsprodukten in möglichst gewichtsloser Form chemisch abzutrennen und dann elektrolytisch auf der minimalen Oberfläche eines kurzen dünnen Drähtchens niederzuschlagen. Das verwendete Actiniumpräparat bestand im wesentlichen aus seltenen Erden mit etwas Mangan und Calcium. Der Gang der Trennung war der folgende. Die kongoneutrale Lösung wurde nach Zugabe von 10 mg Zirkonnitrat mit Natriumthiosulfat versetzt, wobei das Radioactinium mit dem Zirkon ausfällt. Durch Wiederholung der Fällung im Filtrat nach erneuter Zugabe von Zirkon wurde eine möglichst quantitative Abtrennung des Radioactiniums erzielt. Das Zirkon + Radioactinium wurde nun längere Zeit mit verdünnter Flußsäure behandelt, der etwa 2 mg Lanthannitrat zugefügt worden waren. Das Zirkon geht in Lösung, das Radioactinium bleibt bei der kleinen Menge Lanthanfluorid ungelöst zurück. Durch Aufschluß mit Natriumbisulfat wird das Fluorid zersetzt und aus der verdünnten Sulfatlösung das Lanthan + Radioactinium mit Ammoniak ausgefällt. Nach dem Auflösen in verdünnter Salzsäure kann das Radioactinium durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak vom Lanthan befreit, mit Spuren noch vorhandenen Zirkons oder mit 0,1 mg vorher zugesetzten Thorium ausgefällt werden. Das Radioactinium liegt also jetzt in äußerst geringer Gewichtsmenge vor und wird in sehr schwach salzsaurer Lösung an einem Platindrähtchen von etwa 5 mm Länge und 0,3 mm Dicke elektrolytisch niedergeschlagen. Die Ausbeuten bei der Elektrolyse schwankten innerhalb weiter Grenzen, durchschnittlich zwischen 60 und 40 Proz. Das erhaltene Präparat war aber stets sehr reines Radioactinium, das höchstens 0,5 Proz. Actinium X enthielt. Das konnte aus der zeitlichen Aktivitätszunahme des Drahtes leicht festgestellt werden. Vor der Einführung wurde das Radioactinium durch vorsichtiges Glühen des Drahtes in einen nicht emanierenden Zustand übergeführt, um eine Verschleierung der photographischen Platte durch die allmählich entstehende Emanation möglichst zu verhindern. Zur Aufnahme des β-Strahlspektrums diente die schon früher beschriebene Aluminiumapparatur [1]).

[1]) L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922.

Für die bei den Aufnahmen zu wählenden günstigsten Bedingungen ist das radioaktive Zerfallsschema des Radioactiniums maßgebend. Da aus dem Radioactinium das Actinium X mit einer Halbwertszeit von 11,6 Tagen entsteht und das Radioactinium in 19 Tagen zur Hälfte zerfällt, so läßt sich leicht berechnen, daß ein ursprünglich Actinium-X-freies Präparat nach 24 Stunden erst rund 5 Proz. Actinium X im Gleichgewicht mit seinem aktiven Niederschlag nachgebildet hat. Wenn man daher die Exposition im Magnetfeld innerhalb 24 Stunden nach der Reinherstellung ausführt, so kann man sicher sein, daß das aufgenommene Spektrum dem Radioactinium zugehören muß. Die Aufnahmen zu späteren Zeiten müssen dann allmählich die Nachbildung des Actinium X und des aktiven Niederschlags in den erhaltenen Spektren erkennen lassen. Da schon die ersten Versuche zeigten, daß die β-Strahlen des Radioactiniums einen beträchtlichen Geschwindigkeitsbereich umfassen, so war es bei der Kleinheit unserer Apparatur nicht möglich, das gesamte Spektrum bei einem und demselben Magnetfeld aufzunehmen. Es mußten daher bei verschieden starken Feldern Aufnahmen gemacht und für jede solche Aufnahme, die das Radioactiniumspektrum allein ergeben sollte, neue Präparate hergestellt werden, was die Untersuchung wesentlich erschwerte. Die angewendeten Magnetfelder betrugen 325, 454, 568, 688, 936, 1250 und 1440 Gauß. Bei jedem dieser Magnetfelder wurde eine größere Zahl Aufnahmen, im ganzen etwa 100, mit frischem und altem Radioactinium gemacht. Die Eichung der Felder erfolgte in folgender Weise. Ein äußerst dünnes Drähtchen (weniger als 0,1 mm dick) wurde mit Thorium B aktiviert und unmittelbar neben dem Radioactiniumdraht in die Apparatur eingeführt, so daß man eine Strahlenquelle hatte, die das Spektrum des Th B und des Radioactiniums unter gleichen Bedingungen auf dieselbe Platte lieferte. Die starke Thorium B-Linie von $H\varrho = 1385$ diente zur Eichung des Feldes. Die Genauigkeit der Feldmessung möchten wir mindestens auf 0,5 Proz. schätzen und die Genauigkeit der Plattenausmessung auf 0,3 Proz., soweit es sich um stärkere Linien handelt, so daß deren Energiewerte sicher auf mindestens 1 Proz. richtig sein dürften. Bei sehr schwachen Linien ist die Auswertung naturgemäß ungenauer, so daß deren $H\varrho$-Werte möglicherweise Fehler bis maximal 1,5 bis 2 Proz., die Energien also bis zu 3 bis 4 Proz. aufweisen.

Aus der Veränderung des Spektrums eines alten Radioactiniums gegenüber dem eines frisch hergestellten konnten die dem Radioactinium bzw. dem Actinium X + aktiven Niederschlag zuzuordnenden Linien festgestellt werden. Bei dem sehr komplizierten Bau der Spektra, sowohl

des Radioactiniums als des Actinium X, war eine Kontrolle der Zuordnung nach einer anderen Methode notwendig. Deshalb wurden Aufnahmen mit Actinium X allein und dem aktiven Niederschlag allein ausgeführt, wodurch auch die Trennung der β-Strahlen des Actinium X von denen des aktiven Niederschlags ermöglicht wurde. Hier seien zunächst zwei Versuchsreihen mit Radioactinium angeführt. Eine Serie von Aufnahmen bei 686 Gauß zeigt die Fig. 1. Bei dieser Feldstärke gelangen nur β-Strahlen zur Beobachtung, deren $H\varrho$-Werte zwischen 800 und 2000

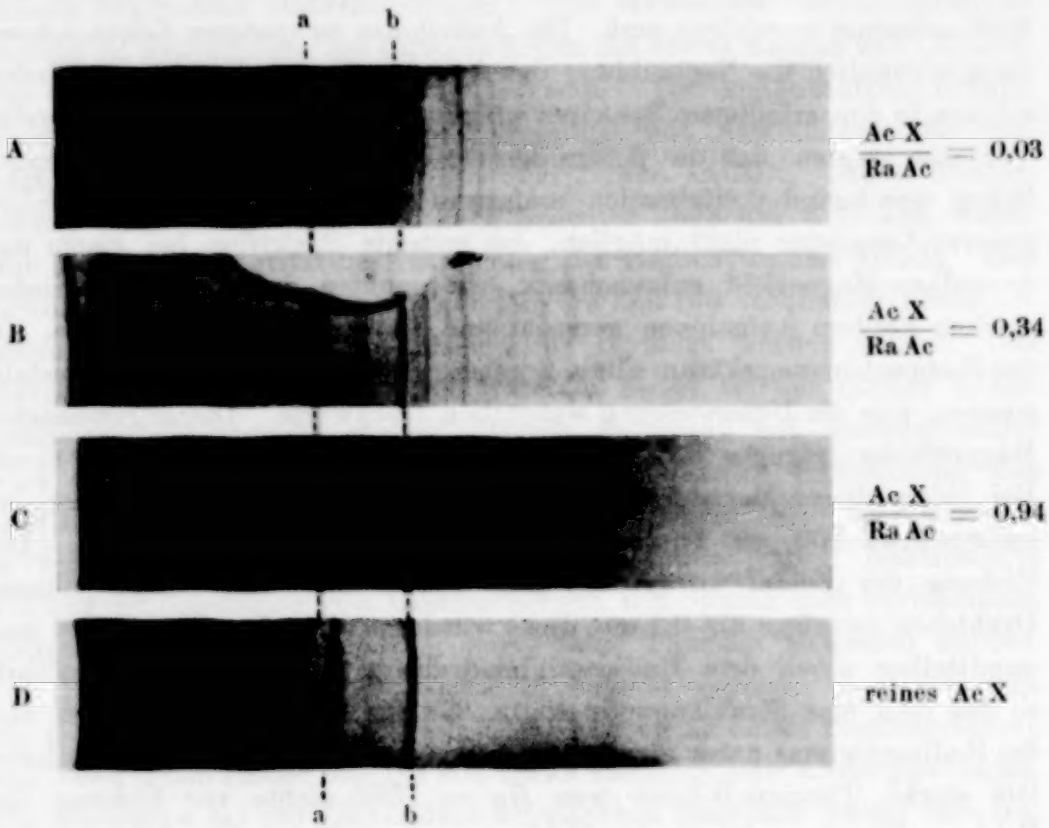


Fig. 1.

liegen. Für die letzteren wird die Ausmessung indes schon ungenau, weil sie schon zu nahe an der Grenze des homogenen Gebietes des Magnetfeldes verlaufen, und ihre Ausmessung ist daher durch Aufnahmen bei höheren Feldern überprüft worden.

Abbildung *A* de. Fig. 1 zeigt das β-Strahlspektrum eines frisch hergestellten Radioactiniums, das während der Expositionsdauer im Mittel 3 Proz. Actinium X, gemessen an der Zahl der zerfallenden, also strahlenden Atome, nachgebildet hatte. Man sieht ein sehr linienreiches Spektrum. Daß dieses im wesentlichen dem Radioactinium angehört, zeigen

die folgenden Aufnahmen. Abbildung *B* wurde mit demselben Radioactiniumpräparat 6 Tage später erhalten. Während der Exposition betrug die Strahlung des Ac X im Mittel 34 Proz. von der des Radioactiniums. Die Abbildung *C* wurde 20 Tage später aufgenommen, die Strahlung des Actinium X ist zu dieser Zeit an Intensität schon fast genau gleich der des vorhandenen Radioactiniums. Dieses letztere beträgt nur mehr die Hälfte von der zur Zeit der ersten Aufnahme vorhandenen. Die drei Abbildungen lassen nun sehr deutlich eine mit der Nachbildung des Actinium X und der gleichzeitigen Abnahme des Radioactiniums parallel gehende Veränderung der Linien erkennen. Gewisse Linien treten auf den späteren Aufnahmen viel intensiver auf, manche kommen neu hinzu, andere erscheinen merkbar schwächer.

Beispiele solcher Linien sind in der Aufnahme durch die beigefügten Buchstaben *a* und *b* hervorgehoben. Bei *a* zeigt die Abbildung *A* eine intensive Linie, eingeschlossen von zwei schwachen. In Abbildung *B* sind die drei Linien bereits von gleicher Stärke, auf Abbildung *C* ist die mittlere schon sehr schwach gegenüber den äußeren. Es ist klar, daß diese mittlere Linie dem abnehmenden Radioactinium, die äußeren dem zunehmenden Actinium X angehören müssen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse an der Stelle *b*. Die erste von den drei daselbst liegenden Linien ist auf der ersten Abbildung sehr schwach und wird in den folgenden immer stärker, sie muß also vom Actinium X ausgesandt werden. Daß diese Zuordnungen zu Recht bestehen, beweist die Abbildung *D*, die mit reinem Actinium X unter denselben Bedingungen hergestellt ist und auf die wir im folgenden noch kurz zurückkommen werden.

Es wurde schon erwähnt, daß bei den vorstehend beschriebenen Aufnahmen nur β-Strahlen zur Messung gelangen können, deren $H\varrho$-Werte oberhalb 800 liegen. Um nun auch etwa vorhandene langsamere β-Strahlen feststellen zu können, wurden noch drei verschiedene kleinere Magnetfelder angewendet. Die Fig. 2 gibt die Resultate mit dem kleinsten Felde wieder, das 325 Gauß betrug und einen Bereich von $H\varrho$-Werten zwischen 400 und 860 aufzunehmen gestattete.

Die Figur läßt eine große Zahl langsamer, zum Teil recht intensiver β-Strahlgruppen erkennen, die in den einzelnen zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Abbildungen *A*—*C* eine deutliche allmähliche Veränderung aufweisen. Die Abbildung *A* wurde zu einer Zeit erhalten, wo im Mittel die Strahlung des Actinium X 2,5 Proz. von der des Radioactiniums betrug, wieder gemessen an der Zahl der zerfallenden Atome. Abbildung *B* entspricht einer Strahlungsbeteiligung von 26 Proz. Actinium X; bei der

Aufnahme von *C* war die Strahlungsintensität des Actinium X bereits 1,5 mal größer als die des Radioactiniums. Letzteres besaß nur mehr $^1/_5$ der bei *A* wirksamen Intensität. Die Abbildung *D* bezieht sich wieder auf reines Actinium X. Betrachtet man die Abbildungen *A*—*C*, so sieht man sofort, daß z. B. von den zwei Linien bei *a* die linke allmählich verschwindet, während die rechte in ihrer Stärke ziemlich unverändert bleibt; die linke Linie gehört zum Radioactinium, während in der rechten Linie

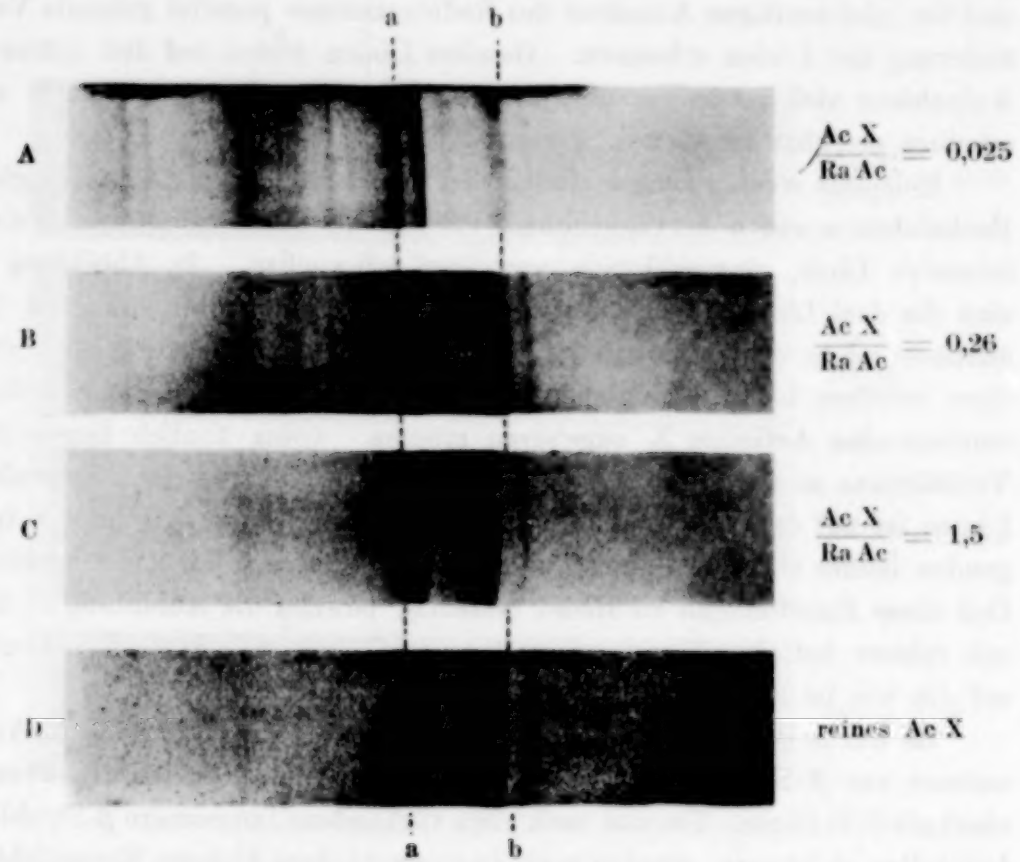


Fig. 2.

sich zwei β-Strahlgruppen überdecken, von denen die eine vom Radioactinium, die andere vom Actinium X herrührt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Doppellinie *b*, nur sind hier die beiden Linien eben noch aufgelöst, was besonders an der Abbildung *B* deutlich hervortritt: die linke allmählich stärker werdende wird vom Actinium X ausgesandt, während die rechte, an sich schon recht schwache, dem Radioactinium angehörende, allmählich verschwindet. Abbildung *C* und *D* sind wie zu erwarten praktisch identisch.

2. Actinium X. Wie bereits erwähnt, wurden zum Zwecke einer eindeutigen Zuordnung der Linien auch Versuche mit reinem Actinium X durchgeführt. Die Herstellung des Actinium X wurde nach folgenden Richtlinien vorgenommen. Das Filtrat einer Radioactinium-Actiniumfällung, das das Actinium X enthalten muß, wurde mit Ammoniak ausgefällt. Nach weiterer Reinigung wurde das Actinium X mit sehr geringen Mengen Barium durch Zusatz von Schwefelsäure niedergeschlagen. Das Sulfat wurde durch Aufschluß in das Carbonat verwandelt und dieses in sehr schwacher Salzsäure gelöst. Aus der fast neutralen Lösung wurde das Barium mit dem Actinium X unter Einleiten von Kohlensäure kathodisch auf sehr kurze dünne Platindrähtchen abgeschieden. Wie beim Radioactinium, wurde auch hier das Präparat durch sehr vorsichtiges Glühen nach Möglichkeit in den nicht emanierenden Zustand übergeführt. Allerdings konnte nicht so hoch erhitzt werden, wie beim Radioactinium. Daher zeigen alle Actinium X-Aufnahmen eine nicht unerhebliche Verschleierung durch die Emanation, die die schwächeren Linien verdeckte und deren Ausmessung sehr erschwerte.

Kontrollmessungen ergaben, daß das in der obigen Weise hergestellte Actinium X sicher auf 98 Proz. rein war. Mit derartigen Präparaten wurde nun wieder eine Reihe von Aufnahmen bei verschieden starken Magnetfeldern ausgeführt. Beispiele hierfür zeigen die Abbildungen *D* der Fig. 1 und 2. Man sieht, daß die Aufnahmen mit reinem Actinium X sich von den alten Radioactiniumaufnahmen kaum mehr unterscheiden. Doch ist aus dem Fehlen der β-Strahlen des Radioactiniums bei den alten Präparaten nicht ohne weiteres zu schließen, daß die Intensität der gesamten β-Strahlung vom Actinium X intensiver ist, als die des Radioactiniums. Denn die Anzahl der beobachteten β-Strahlgruppen ist beim Radioactinium viel größer als beim Actinium X, und bei einer größeren Anzahl ausgelöster β-Strahlgruppen entfällt notwendigerweise eine geringere Intensität auf die einzelne Linie.

3. Der aktive Niederschlag. Die Spektren, die man bei der Aufnahme mit Actinium-X-Präparaten erhält, umfassen natürlich auch die β-Strahllinien des aktiven Niederschlages. Es wurde deshalb versucht, auch den aktiven Niederschlag AcB + C für sich allein zu untersuchen. Hier sind die Schwierigkeiten groß, weil bei der kurzen Halbwertszeit von 36 Minuten sehr starke Präparate erforderlich wären, um wirklich deutliche Spektren zu ergeben. Die uns zur Verfügung stehenden Mengen an aktivem Niederschlag des Actiniums entsprechen in der Intensität ihrer β-Strahlung maximal 0,02 mg Radium, eine Menge, die mehrere

hundert Mal geringer ist, als die beispielsweise von Ellis für die Versuche mit Ra B + C verwendeten Präparate. Daher können die erhaltenen Aufnahmen nur die stärksten Linien des aktiven Niederschlages wiedergeben. Ein Vergleich dieser Aufnahmen mit den mit Actinium X erhaltenen Spektren zeigt, daß die stärksten β-Strahllinien sicher dem Actinium X angehören, denn die auf beiden Aufnahmen vertretenen Linien gehören zur Klasse der weniger intensiven. Die Zuordnung von Linien, die bei den Actinium-X-Bildern noch erheblich schwächer sind als die beim aktiven Niederschlag festgestellten, ist natürlich unsicher und wurde daher nicht versucht.

Die Fig. 3 zeigt zwei bei einem Magnetfeld von 936 Gauß erhaltene Aufnahmen, bei welchem Felde β-Strahlen mit $H\varrho$-Werten zwischen 1000

Fig. 3.

und 4000 auf die Platte gelangen können. Die Abbildung *A* wurde mit einem alten Radioactiniumpräparat gewonnen, bei dem, wie schon oben auseinandergesetzt, praktisch nur die Linien des Actinium X + aktivem Niederschlag in Erscheinung treten. Da außerdem die Linien des Radioactiniums aus dem Vorstehenden eindeutig festgelegt sind, besteht kein Zweifel darüber, welche Linien dem Actinium X + aktiven Niederschlag zuzuschreiben sind. Die Abbildung *B* wurde mit dem aktiven Niederschlag allein hergestellt, der in der üblichen Weise durch Exposition eines Drähtchens in der Emanation des Actiniums gewonnen worden war. Die Originalaufnahme läßt vier β-Strahlgruppen erkennen, die auch auf der Abbildung *A* vertreten sind. Auf der Reprodukion ist nur die stärkste Linie noch deutlich sichtbar. Diese vier Linien, von denen eine Linie in Wirklichkeit dreifach ist, gehören also unzweifelhaft dem aktiven Niederschlag, sehr wahrscheinlich dem Actinium C'' an. Alle anderen intensiveren Linien der Abbildung *A* müssen vom Actinium X herrühren.

In der oben zitierten Arbeit von v. Baeyer, Hahn und Meitner war ein breites Band schneller β-Strahlen mit einem Intensitätsmaximum

bei $H\varrho = 3720$ beobachtet worden, das unzweifelhaft dem aktiven Niederschlag angehört; da dieses Band bei der von uns angewendeten Apparatur in seine einzelnen Linien aufgelöst wird, treten hier nur die stärkeren Linien mit ausmeßbarer Intensität auf. Aufnahmen bei noch stärkeren Feldern (1250 Gauß) ließen noch schnellere sehr schwache Linien erkennen, von denen zwei ausgemessen werden konnten und die in der weiter unten gegebenen Zusammenstellung mit angeführt sind. Die schnellsten entsprechen rund 86 Proz. Lichtgeschwindigkeit.

Um auf etwa vorhandene langsamere β-Strahlgruppen des aktiven Niederschlags zu prüfen, wurden auch Aufnahmen mit Actinium B + C bei kleineren Magnetfeldern ausgeführt. Es zeigten sich einige sehr schwache Linien, deren Ausmessung und Berechnung nur sehr ungenau vorgenommen werden konnten. In den weiter unten folgenden Tabellen ist nur die stärkste Linie, deren Ausmessung noch einigermaßen zuverlässig war, angegeben. Diese Linie ist die einzige, die man dem Actinium B zuschreiben kann, alle anderen schnelleren müssen vom AcC″ herrühren[1]).

Nachstehend sind die den einzelnen Zerfallsprodukten zugehörigen β-Strahlgruppen mit ihren $H\varrho$-Werten und den diesen entsprechenden Energien in Erg bzw. Volt zusammengestellt. Die letzte Kolonne gibt die Intensität der Linien in einem willkürlichen Maße an, wobei die jeweils einer Substanz angehörige stärkste Linie mit der Intensität 100 bezeichnet worden ist. Natürlich beruhen diese Intensitätsangaben nur auf visuellen Schätzungen und haben einen lediglich orientierenden Charakter.

Die umstehende Zusammenstellung dürfte beim Radioactinium und Actinium X die Mehrzahl der vorhandenen β-Strahllinien dieser beiden Substanzen umfassen. Für den aktiven Niederschlag hingegen ist die Tabelle wahrscheinlich unvollständiger, vor allem in bezug auf die schnelleren β-Strahlen. Zu deren Feststellung müßten Versuche mit einer größeren Apparatur und stärkeren Präparaten durchgeführt werden, was wir auch zu tun beabsichtigen, falls einmal stärkere Präparate zur Verfügung stehen. Die verschiedenen Aufnahmen lassen mit Sicherheit noch einige sehr schwache Linien erkennen, deren Ausmessung aber nicht mehr möglich war. Jedenfalls zeigen aber schon die ausmeßbaren Spektren einen erstaunlichen Linienreichtum, besonders beim Radioactinium, für

[1]) O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **9**, 649, 1908.

Spektrum des Radioactiniums.

Nr.	$H\varrho$	Energie		Intensität
		in Erg	in Volt	
1	378	$0{,}1988 \cdot 10^{-7}$	$0{,}125 \cdot 10^{5}$	20
2	407	0,229	0,144	30
3	429	0,2548	0,160	20
4	534	0,3921	0,246	50
5	543	0,4048	0,255	20
6	551	0,4170	0,262	15
7	561	0,4312	0,271	10
8	571	0,4469	0,281	25
9	580	0,4608	0,290	15
10	590	0,4756	0,299	30
11	596	0,4857	0,305	20
12	611	0,5094	0,320	15
13	624	0,5299	0,333	15
14	630	0,5403	0,340	40
15	652	0,577	0,363	10
16	675	0,618	0,388	10
17	707,5	0,6750	0,425	90
18	732	0,7226	0,454	100
19	759	0,7734	0,486	20
20	822,5	0,9014	0,566	70
21	846	0,9518	0,5985	50
22	876	1,03	0,647	20
23	912	1,10	0,691	20
24	951	1,18	0,742	20
25	982	1,27	0,800	15
26	996,5	1,293	0,811	40
27	1010	1,325	0,833	20
28	1075	1,490	0,9365	50
29	1093	1,535	0,965	30
30	1108	1,574	0,989	30
31	1132	1,637	1,029	20
32	1159	1,709	1,074	30
33	1178	1,76	1,106	10
34	1195	1,81	1,135	10
35	1291	2,077	1,305	80
36	1367	2,299	1,445	30
37	1396	2,388	1,501	60
38	1525	2,792	1,753	30
39	1546	2,857	1,796	60
40	1597	3,022	1,899	20
41	1634	3,144	1,976	50
42	1663	3,240	2,036	20
43	1703	3,374	2,121	20
44	1745	3,517	2,211	20
45	1773	3,613	2,271	10
46	1808	3,735	2,348	40
47	1872	3,959	2,488	30
48	1930	4,165	2,618	20
49	2010	4,455	2,800	20

Spektren des Actinium X und des aktiven Niederschlags.

Nr.	$H\varrho$	Energie		Intensität
		in Erg	in Volt	
		Actinium X.		
1	524	$0{,}377 \cdot 10^{-7}$	$0{,}237 \cdot 10^{5}$	20
2	733	0,723	0,454	80
3	756	0,768	0,483	10
4	816,5	0,889	0,559	100
5	845	0,950	0,595	40
6	900 [1])	1,047	0,660	15
7	983 [1])	1,26	0,792	10
8	1000 [1])	1,31	0,823	10
9	1140	1,658	1,042	10
10	1191	1,796	1,13	10
11	1265	2,003	1,259	50
12	1321	2,159	1,355	50
13	1335 [2])	2,204	1,385	25
14	1380	2,358	1,482	15
15	1402	2,407	1,512	15
16	1502	2,717	1,708	100
17	1527	2,796	1,758	25
18	1547 [1])	2,860	1,798	15
19	1753	3,545	2,228	30
20	1817	3,766	2,367	30
21	1880	3,990	2,505	30
		Aktiver Niederschlag.		
1	734 [3])	$0{,}725 \cdot 10^{-7}$	$0{,}756 \cdot 10^{5}$	etwa 20
2	1942	4,209	2,646	100
3	2184	5,100	3,206	35
4	2263	5,399	3,394	35
5	2314	5,595	3,517	30
6	2418	5,980	3,759	50
7	2472	6,213	3,905	30
8	2670	6,997	4,398	20
9	2772	7,410	4,657	15

welches 49 Linien festgestellt werden konnten. Dieses linienreiche β-Spektrum spricht für das Vorhandensein eines intensiven komplexen γ-Strahlspektrums. Die Existenz einer auch im Elektroskop leicht nachweisbaren γ-Strahlung des Radioactiniums wurde von uns bereits vor vielen Jahren festgestellt [4]).

Die Deutung der hier erhaltenen Spektra wird in der folgenden Arbeit des einen von uns gegeben.

---

[1]) Die Ausmessung dieser Linien war ungenauer.

[2]) Ist eine Doppellinie.

[3]) Nur ungenau ausmeßbar.

[4]) O. Hahn und L. Meitner, Phys. ZS. **9**, 697, 1908.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die β-Strahlspektren von Radioactinium, Actinium X und dem aktiven Niederschlag aufgenommen und ihre eindeutige Zuordnung zu den einzelnen Substanzen durchgeführt.

2. Obwohl Radioactinium und Actinium X typische α-Strahler sind, sind sie durch sehr linienreiche β-Strahlspektren ausgezeichnet. Bei Radioactinium konnten 49, bei Actinium X 21 Linien festgestellt werden.

3. Für den aktiven Niederschlag sind die erhaltenen Resultate noch unvollständig. Es wurden 9 Linien gemessen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. Chemie, Oktober 1925.

Die γ-Strahlung der Actiniumreihe und der Nachweis, daß die γ-Strahlen erst nach erfolgtem Atomzerfall emittiert werden.

Von **Lise Meitner** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 20. Oktober 1925.)

Es wird an Hand der β-Strahlspektra von Radioactinium und Actinium X die Frage geprüft, ob die Umwandlung der vom Atomkern emittierten γ-Strahlen in sekundäre β-Strahlen in der Elektronenhülle des ursprünglichen oder des entstehenden Atoms erfolgt. Die Beantwortung dieser Frage ermöglicht auch die Entscheidung darüber, ob die γ-Strahlung dem Atomzerfall vorangeht oder eine Folgeerscheinung dieses Atomzerfalls ist.

1. Einleitung. In der vorangehenden, gemeinschaftlich mit O. Hahn ausgeführten Arbeit sind die Resultate einer experimentellen Untersuchung der β-Strahlen des Radioactiniums und seiner Zerfallsprodukte gegeben worden. Sie lassen erkennen, daß sowohl Radioactinium wie Actinium X ein recht kompliziertes γ-Strahlenspektrum besitzen müssen, obwohl beide Substanzen α-Strahler sind. Bei diesen Versuchen wurde eine beträchtlich höhere Meßgenauigkeit erzielt, als beim α-strahlenden Radium [1]), denn wegen der relativ kurzen Lebensdauer dieser Substanzen konnten sie in praktisch gewichtsloser Form, also in sehr dünner Schicht abgeschieden werden, wodurch viel schärfere β-Strahllinien erhalten wurden. Daher war zu erwarten, daß hier möglicherweise einige wichtige, bisher strittige Fragen über die Rolle der γ-Strahlen direkt durch das Experiment zu entscheiden waren.

Daß die Linienspektren der β-Strahlen Photoeffekte der γ-Strahlen sind, ist eine heute wohl allgemein anerkannte Annahme. Die γ-Strahlen werden von den Kernen der radioaktiven Atome emittiert und lösen in den Elektronenniveaus des eigenen Atoms Photoeffekte aus. Deutet man diese Auslösung als wirkliche Absorption der γ-Strahlen, so kommt man zu „inneratomistischen" Absorptionskoeffizienten, die außerordentlich hoch sind im Vergleich mit denen, die man erhält, wenn man dieselben γ-Strahlen in fremden Substanzen absorbieren läßt. Man vermeidet diese Schwierigkeit, wenn man die Photoeffekte im eigenen Atom auf strahlungslose Quantenübergänge zurückführt, wie sie zuerst von Smekal [2]) ange-

[1]) O. Hahn und L. Meitner, ZS. f. Phys. **26**, 161, 1924; L. Meitner, ebenda **26**, 169, 1924.

[2]) A. Smekal, ebenda **10**, 275, 1922; **25**, 265, 1924.

deutet, von Rosseland[1]) klar formuliert und mit allen Folgerungen diskutiert worden sind. Der Grundgedanke, der an die sogenannten Stöße zweiter Art von Klein und Rosseland anknüpft, ist hierbei kurz folgender. Ein angeregtes System geht in einen Zustand kleinerer Energie entweder unter Abgabe entsprechender Strahlung über, oder der Übergang erfolgt strahlungslos, und die frei werdende Energie erscheint in der Form von Ablösungsarbeit plus kinetischer Energie eines dem System angehörigen Elektrons, d. h. unter Auslösung eines Photoeffektes. Also kann z. B. in einem Atom, dem ein Elektron im K-Niveau fehlt, der Übergang eines L-Elektrons in das K-Niveau ohne Emission der K_α-Strahlung erfolgen, indem gleichzeitig aus dem Atomverband ein zweites L-, M-, N- usw. Elektron mit einer kinetischen Energie E frei gemacht wird, die um die Ablösungsarbeit L, M, N, ... vermehrt, der Energie der K_α-Strahlung gleich ist. Der Effekt ist derselbe, als wenn die K_α-Strahlung im eigenen L-, M-, N-Niveau absorbiert würde. Daß tatsächlich mit der Anregung der K-Strahlung die Emission von Elektronen verknüpft ist, deren kinetische Energie der Gleichung genügt

$$h\nu_{K_\alpha} = E_L + L = E_M + M \text{ usw.},$$

ist mehrfach experimentell beobachtet worden[2]). C. T. R. Wilson[3]) und in neuerer Zeit besonders P. Auger[4]) haben auch nachweisen können, daß wirklich gleichzeitig zwei Elektronen vom selben Atom ausgesendet werden: das für die Anregung der K-Strahlung maßgebende K-Elektron und ein zweites bei dem strahlungslosen Ersatz des K-Elektrons ausgelöstes Photoelektron.

Im Gebiet der γ-Strahlen ist der analoge Vorgang der, daß ein Atomkern aus einem Zustand größerer Energie in einen solchen kleiner Energie strahlungslos übergehen kann, und an Stelle der entsprechenden γ-Strahlung ein Photoelektron, d. h. ein sekundärer β-Strahl mit äquivalenter Energie auftritt. Nach dieser Auffassung ist es selbstverständlich, daß die Emission der γ-Strahlen, bzw. der ihr äquivalente Photoeffekt, der der Einfachheit halber als Absorption der γ-Strahlen in der eigenen Elektronenhülle bezeichnet sei, im identisch gleichen System vor sich geht. Wird also die γ-Strahlung vom zerfallenden Atom emittiert, so muß auch ihre Absorption im zerfallenden Atom erfolgen: wird sie

[1]) C. Rosseland, ebenda **14**, 173, 1923.

[2]) M. de Broglie, Journ. de phys. (6) **2**, 205, 1921; L. Meitner, ZS. f. Phys. **14**, 54, 1923.

[3]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. London.

[4]) P. Auger, C. R. **180**, 68, 1925.

vom entstehenden Atom ausgesendet, so muß auch die Auslösung der äquivalenten Photoelektronen im entstehenden Atom stattfinden.

Diese Frage ist von prinzipieller Wichtigkeit für den ganzen Mechanismus des Atomzerfalls und ist bisher unentschieden gewesen. C. D. Ellis[1]) und C. D. Ellis und H. W. Skinner[2]) haben den Standpunkt vertreten, daß die γ-Strahlung dem Atomzerfall vorangeht und daher für die Ablösungsarbeiten der Photoelektronen (= sekundären β-Strahlgruppen) die Ablösungsarbeiten des ursprünglichen (zerfallenden) Atoms einzusetzen sind. Sie haben diesen Standpunkt sogar für so gesichert gehalten, daß, als sie beim RaB für die langwelligste γ-Strahllinie die Übereinstimmung mit ihren Messungen nur aufrechterhalten konnten, wenn sie für deren Photoelektronen die Ablösungsarbeiten des entstehenden Atoms einsetzten, zu der etwas gezwungenen Hypothese griffen, daß diese eine Linie aus nicht angebbaren Gründen nach dem Zerfall, alle anderen aber vor dem Zerfall emittiert würden.

Demgegenüber bin ich von der Ansicht ausgegangen, daß die γ-Strahlung eine Folge der Umordnung des Kerns sei, die nach dem Zerfall stattfindet, und daß daher für die Ablösungsarbeiten der sekundären β-Strahlen stets die Ablösungsarbeiten des Folgeproduktes, also des entstehenden Atoms heranzuziehen seien. Nach der oben gegebenen Auffassung über die Absorption der γ-Strahlen im eigenen Atom ist es klar, daß, wenn es gelingt, experimentell zu entscheiden, ob für die Auslösung der Photoelektronen die Ablösungsarbeiten des zerfallenden oder entstehenden Atoms maßgebend sind, damit auch entschieden ist, ob die γ-Strahlen vor oder nach dem Zerfall emittiert werden. Denn nach der Rosselandschen Deutung sind Emissionen von γ-Strahlen und die statt dieser auftretenden Photoeffekte Vorgänge, die unter identischen Bedingungen vor sich gehen. Es wäre also ganz unmöglich anzunehmen, daß etwa die Absorption der γ-Strahlen im entstehenden Atom erfolgte, ihre Emission aber im ursprünglichen.

2. Resultate. Die in der voranstehenden Arbeit ausgeführten Messungen der β-Strahlspektra des Radioactiniums und Actinium X erlauben tatsächlich eine experimentelle Entscheidung dieser Frage. Da es sich hier um α-strahlende Substanzen handelt, unterscheidet sich die Kernladung des entstehenden Atoms von der des zerfallenden um zwei Einheiten, die Verhältnisse liegen also günstiger als bei einer β-Strahlen-

[1]) C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. London **101**, 1, 1922.
[2]) C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, ebenda **105**, 185, 1924.

umwandlung. Sämtliche β-Strahlgruppen von Radioactinium und Actinium X lassen nun bei ihrer Zuordnung keinen Zweifel darüber, daß ihre Auslösung im entstehenden Atom erfolgen muß. Radioactinium besitzt als Thorisotop die Kernladungszahl 90, Actinium X als Radiumisotop die Ordnungszahl 88. Bei der Emission eines α-Strahles geht das Radioactinium in Actinium X, das Actinium X in die Emanation über. Es handelt sich also um die Entscheidung, ob für Ra Ac und Ac X die Ablösungsarbeiten der Elemente 90 und 88 oder 88 und 86 einzusetzen sind. Die Ablösungsarbeiten für 90 sind den direkten Messungen [1]) entnommen, die für 88 und 86 sind intrapolierte Werte, da keinerlei Messungen dafür vorliegen.

Die nachstehende Tabelle gibt die für die drei Elemente einzusetzenden Ablösungsarbeiten, wobei K, L, M die den betreffenden Niveaus zugehörigen Ionisierungsarbeiten in 10^{-7} Erg bezeichnen.

Tabelle 1.

Element	K	L_{I}	L_{II}	L_{III}	M_{I}	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_{V}	N_{I}	N_{VI}
90	1,736	0,3248	0,3121	0,2595	0,0820	0,0762	0,0641	0,0552	0,0527	0,0200	0,0132
88	1,644	0,3046	0,2937	0,2454	0,0767	0,071	0,061	0,052	0,049	0,0192	0,0127
86	1,554	0,2859	0,276	0,232	0,0714	0,066	0,056	0,048	0,046	0,0175	0,012

Von den 49 β-Strahlgruppen des Radioactiniums wurden 33 als von zehn Kern-γ-Strahlen ausgelöst, vier weitere Gruppen als Photoeffekte der K_{α_1}- und K_{α_2}-Linie gedeutet, zwölf Gruppen konnten nicht eingeordnet werden. In der Tabelle 2 sind die Energien der auslösenden γ-Strahlen, wie sie sich aus den zusammengehörigen β-Strahlgruppen ergeben, berechnet unter Zugrundelegung der Ablösungsarbeiten des Elements 90, bzw. des Elements 88. Die Zahlen der ersten Kolonne geben die Nummer des β-Strahls in der Tabelle der vorangehenden Arbeit [2]) an, der auch die Intensitäten und Energien entnommen sind. Die vierte Kolonne enthält das Niveau, in dem die Auslösung des Photoeffekts erfolgt. Für die mehrfachen Niveaus (L_{I}, L_{II}, L_{III}, M_{I}, M_{II} usw.) wurde bei größeren auslösenden γ-Strahlenenergien, bei denen sich in der Absorption nur ein Niveau beobachten läßt, dieses Niveau stets mit dem der größten Ablösungsarbeit identifiziert (Niveau I), weil Untersuchungen an Röntgen- und γ-Strahlen gezeigt haben [3]), daß dieses Niveau um so

[1]) N. Bohr und D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 350, 1923.
[2]) l. c., S. 804.
[3]) H. Robinson, Proc. Roy. Soc. London **104**, 455, 1923.

Tabelle 2. γ-Strahlen von Radioactinium.

	Nummer des sekundären β-Strahls	Intensität	Energie der β-Strahlen (Erg $\times 10^7$)	Ursprungsniveau	Energie der γ-Strahlung für $Z = 88$ (Erg $\times 10^7$)	Δ für $Z = 88$ Proz.	Energie der γ-Strahlung für $Z = 90$ (Erg $\times 10^7$)	Δ für $Z = 90$ Proz.
γ_1	1 [1])	20	0,1988	L_I	0,5028	3,2 [1])	0,5236	5,4 [1])
	3 [1])	20	0,2548	L_{III}	0,5002		0,5143	
	6 [1])	15	0,4170	M_I	0,4937		0,4990	
	7 [1])	10	0,4312	M_{II}	0,5022		0,5074	
	9 [1])	15	0,4608	M_V	0,5098		0,5135	
	10 [1])	20	0,4756	N_I	0,4948		0,4956	
	11 [1])	15	0,4857	N_{VI}	0,4984		0,4989	
	12 [1])	15	0,5094	—	0,5094		0,5094	
γ_2	4	40	0,3921	L_I	0,6967	1,0	0,7169	2,6
	5	30	0,4048	L_{II}	0,6985		0,7169	
	8	25	0,4469	L_{III}	0,6923		0,7064	
	16	10 [1])	0,617	M_I	0,6937		0,6991	
γ_3	14	40	0,5403	L_I	0,8449	0,6	0,8651	1,2
	19	20	0,7734	M_I	0,8501		0,8555	
γ_4	17	90	0,6750	L_I	0,9796	0,85	0,9998	2,8
	20	70	0,9014	M_I	0,9781		0,9835	
	21	50	0,9518	N_I	0,9710		0,9718	
γ_5	26	40	1,293	L_I	1,598	1,0	1,615	1,5
	29	30	1,535	M_I	1,612		1,617	
	30	20	1,574	N_I	1,593		1,594	
γ_6	18	100	0,7226	K	2,367	0,5	2,459	3,1
	35	80	2,077	L_I	2,381		2,402	
	36	30	2,299	M_I	2,376		2,381	
γ_7	28	50	1,490	K	3,134	1,1	3,226	3,8
	38	30	2,792	L_I	3,098		3,117	
	40	20	3,022	M_I	3,099		3,104	
γ_8	37	60	2,388	K	4,032	0,2	4.124	2,0
	46	40	3,735	L_I	4,040		4,060	
	47	30	3,959	M_I	4,036		4,041	
γ_9	39	60	2,857	K	4,501	0,9	4,593	2,3
	48	20	4,165	L_I	4,469		4,490	
γ_{10}	41	50	3,144	K	4,788	0,6	4,880	2,1
	49	20	4,455	L_I	4,759		4,775	

stärker in der Absorption in Erscheinung tritt, je größer die eingestrahlte Energie gegenüber der Ablösungsarbeit ist. Beispielsweise ist für eine eingestrahlte Energie, die etwa das Fünffache der L-Ablösungsarbeit beträgt, nur mehr die Absorption im L_I-Niveau nachweisbar. Würde man dies nicht berücksichtigen, so könnte man durch willkürliche, je nach Bedarf getroffene Auswahl eines der mehrfachen Niveaus eine Übereinstimmung erhalten, die in Wirklichkeit nicht vorhanden zu sein braucht. Neben

[1]) Messung ungenauer, siehe vorstehende Arbeit.

den berechneten γ-Strahlenenergien ist die jeweilige Abweichung Δ zwischen dem größten und kleinsten Wert in Prozenten angegeben.

Die Tabelle läßt ganz eindeutig erkennen, daß die Übereinstimmung in den aus den gemessenen β-Strahlenenergien berechneten γ-Strahlenenergien in allen Fällen weit besser ist, für die Ablösungsarbeiten des entstehenden Elements ($Z = 88$) als für die des ursprünglichen zerfallenden Elements ($Z = 90$). Die Abweichungen für eine bestimmte γ-Strahllinie entsprechen bei $Z = 88$ durchaus den von uns in der vorangehenden Arbeit angegebenen Fehlermöglichkeiten, und zwar von 3 bis 4 Proz. für die ersten sehr schwachen, und von höchstens 1 Proz. für die gut ausmeßbaren stärkeren β-Strahlgruppen, und sie zeigen außerdem auch keinerlei regelmäßigen Gang. Für $Z = 90$ sind dagegen die Abweichungen zwei- bis dreimal größer als die Fehlergrenzen und es tritt außerdem ein deutlicher Gang stets im selben Sinn auf, der sich gerade bei den intensivsten, also mit den geringsten Meßfehlern behafteten Gruppen am stärksten bemerkbar macht, wie z. B. bei der Linie γ_4 in den Gruppen 17, 20, 21, bei der Linie γ_6 in den Gruppen 18, 35, 36 oder 37, 46, 47 bei der Linie γ_8. Besonders hervorzuheben ist auch die Größe und der Gang der Abweichung bei der Linie γ_2, weil hier alle drei L-Niveaus in Erscheinung treten und man hier nicht mehr die Wahl zwischen den mehrfachen Niveaus treffen kann. Man kommt also auf Grund der in der Tabelle 2 gegebenen Daten notwendigerweise zu dem Schluß, daß die Auslösung der sekundären β-Strahlen im entstehenden Atom vor sich geht.

Dieser Schluß wird noch weiter gestützt durch die Resultate für Actinium X, die in der Tabelle 3 zusammengestellt sind. Von den 21 ausgemessenen β-Strahlgruppen konnten 12 als Photoeffekte von 5 γ-Linien 2 weitere als von der K_α-Strahlung ausgelöst, hergeleitet werden, 7 bleiben ungedeutet. Die Tabelle entspricht in ihrer Anordnung und Bezeichnung der Tabelle 2, nur sind der Ordnungszahl 88 des Actinium X entsprechend die γ-Strahlenenergien hier für $Z = 86$ und $Z = 88$ berechnet.

Auch in dieser Tabelle tritt deutlich zutage, daß die erhaltenen Werte für die Ablösungsarbeiten des entstehenden Atoms ($Z = 86$) wesentlich bessere Übereinstimmungen aufweisen; die Abweichungen sind hier für das ursprüngliche Atom sogar noch größer als beim Radioactinium, sie erreichen das Vierfache der Fehlergrenzen und lassen wieder einen sehr deutlichen Gang erkennen. Daß sich die Abweichungen hier etwas stärker geltend machen, liegt daran, daß die Energien der γ-Strahlen

Tabelle 3. γ-Strahlen von Actinium X.

	Nummer des sekundären β-Strahls	Intensität	Energie der β-Strahlen (Erg $\times 10^7$)	Ursprungsniveau	Energie der γ-Strahlen für $Z = 86$ (Erg $\times 10^7$)	Δ für $Z = 86$ Proz.	Energie der γ-Strahlen für $Z = 88$ (Erg $\times 10^7$)	Δ für $Z = 88$ Proz.
γ_1	2	80	0,723	K	2,277	0,6	2,367	3,6
	11	50	2,003	L_1	2,289		2,308	
	13a [1])	25	2,204	M_1	2,275		2,281	
γ_2	4	100	0,889	K	2,443	0,6	2,533	2,7
	12	60	2,159	L_1	2,445		2,464	
	14	15	2,358	M_1	2,429		2,435	
γ_3	5	40	0,950	K	2,504	1,0	2,594	4,1
	13b [1])	25	2,204	L_1	2,490		2,509	
	15	15	2,407	M_1	2,478		2,484	
γ_4	9	40	1,658	K	3,212	2,0	3,302	4,0
	18	15	2,860	L_1	3,146		3,165	
γ_5	16	100	2,717	K	4,271	0,2	4,361	1,5
	21	30	3,990 [2])	L_1	4,276		4,295	

zufällig in einem gerade günstigen Gebiet liegen. Man kann sich leicht klarmachen, daß der Einfluß der herangezogenen Ablösungsarbeiten dann besonders deutlich hervortreten wird, wenn die Energie der γ-Strahlen einerseits so groß ist, daß aus dem K-Niveau noch sekundäre β-Strahlen mit einer innerhalb des Meßbereichs liegenden Geschwindigkeit ausgelöst werden, anderseits aber diese Energie nicht gar zu groß ist gegenüber den Ablösungsarbeiten.

Nachdem so aus den Tabellen 2 und 3 das Ergebnis erhalten ist, daß die Auslösung der sekundären β-Strahlen im entstehenden Atom vor sich geht, muß auch die zwangsweise mit dem Photoeffekt der γ-Strahlen verknüpfte Anregung der charakteristischen Strahlung (vor allem der K-Strahlung) mit der charakteristischen Strahlung des Folgeproduktes übereinstimmen. Daß dies auch der Fall ist, lassen die Tabellen 2a und 3a erkennen, in denen die durch die charakteristische Strahlung im Radioactinium bzw. Actinium X ausgelösten β-Strahlgruppen zusammengestellt sind. Die ersten drei Kolonnen sind wieder der vorangehenden Arbeit entnommen.

Wie die Zahlen zeigen, stimmen die Messungen sehr gut mit der charakteristischen K_α-Strahlung des Folgeproduktes ($Z = 88$) überein.

[1]) Doppellinie, siehe vorstehende Arbeit.

[2]) Die M-Gruppe dieser γ-Linie fällt mit der stärksten β-Gruppe von Actinium C'' zusammen.

Tabelle 2a. Photoelektronen der charakteristischen Strahlung beim Radioactinium.

Nummer des sekundären β-Strahls	Intensität	Energie der β-Strahlen (Erg $\times 10^7$)	Ursprungsniveau	Energie der auslösenden Wellenstrahlen (Erg $\times 10^7$)	Charakteristische K-Strahlung für $Z = 88$
22	20	1,03	L_1	1,335	$K\alpha_2 = 1{,}350$
25	15	1,27	M_1	1,347	
23	20	1,10	L_1	1,405	$K\alpha_1 = 1{,}399$
27	20	1,325	M_1	1,402	

Tabelle 3a. Photoelektronen der charakteristischen Strahlung beim Actinium X.

Nummer des sekundären β-Strahls	Intensität	Energie der β-Strahlen (Erg $\times 10^7$)	Ursprungsniveau	Energie der auslösenden Wellenstrahlen (Erg $\times 10^7$)	Charakteristische K-Strahlung für $Z = 86$
6	20	1,047	L_1	1,323	$K\alpha_1 = 1{,}322$
7	15	1,26	M_1	1,331	

Dasselbe gilt auch für das Actinium X, bei dem wegen der durch die Emanation bedingten Verschleierung nur die stärkeren Linien gut ausmeßbar waren; daher tritt hier nur der Photoeffekt der stärkeren K_{α_1}-Linie deutlich auf.

Im Anschluß hieran seien noch die γ-Strahlen von Actinium C'' in Tabelle 4 gegeben, soweit sie aus dem β-Strahlspektrum ermittelt werden konnten. Da AcC'' als Thalliumisotop die Kernladungszahl 81 besitzt

Tabelle 4. γ-Strahlen von Actinium C.

Nummer des sekundären β-Strahls	Intensität	Energie der β-Strahlen (Erg $\times 10^7$)	Ursprungsniveau	Energie der γ-Strahlen (Erg $\times 10^7$)
2	100	4,209	K	5,60
4	35	5,399	L_1	5,65
5	20	5,595	M_1	5,66
6	50	5,980	K	7,37
8	20	6,997	L_1	7,25
7	30	6,213	K	7,60
9	15	7,410	L_1	7,66

und seine Umwandlung unter Aussendung von β-Strahlen erfolgt, so sind für die Berechnungen der γ-Strahlenenergie die Ablösungsarbeiten des Elementes $Z = 82$ heranzuziehen.

In der Tabelle 5 sind schließlich die Wellenlängen der γ-Strahlen aller drei untersuchten Substanzen zusammengestellt, wie sie sich aus den Mittelwerten der Energie berechnen.

Tabelle 5. Wellenlängen der γ-Strahlen der Actiniumprodukte.

Element	Mittelwerte der Energien (Erg $\times 10^7$)	Wellenlängen $\times 10^8$ cm	Element	Mittelwerte der Energien (Erg $\times 10^7$)	Wellenlängen $\times 10^8$ cm
Radioactinium	0,51	0,39	Actinium X	2,28	0,086
	0,695	0,282		2,44	0,0804
	0,847	0,232		2,49	0,079
	0,976	0,201		3,18	0,062
	1,60	0,123		4,27	0,046
	2,370	0,0828			
	3,11	0,0630	Actinium C''	5,62	0,035
	4,036	0,0486		7,31	0,027
	4,485	0,0438		7,63	0,0257
	4,773	0,0411			

Diskussion der Resultate. Der Nachweis, daß die Auslösung der sekundären β-Strahlen durch die γ-Strahlen im entstehenden Atom erfolgt, entscheidet, wie in der Einleitung dargelegt worden ist, auch die Frage nach dem zeitlichen Zusammenhang zwischen Kernzerfall und Emissionsakt der γ-Strahlen. Die γ-Strahlen müssen nach dem Zerfall ausgesandt werden und können nicht, wie Ellis [1]) und Ellis und Skinner [1]) angenommen haben, den Zerfallsakt einleiten. Das γ-Strahlenspektrum ist eben, wie ich schon in einer früheren Arbeit dargelegt habe, nicht das Spektrum des stabilisierten Kerns, sondern das Spektrum des durch das Ablösen eines α- oder β-Teilchens gestörten Kerns. In der für optische Spektren üblichen Ausdrucksweise besagt dies, daß die von den radioaktiven Kernen ausgesandten γ-Strahlen nicht das Spektrum des normalen Kerns, sondern das des angeregten Kerns darstellen. Damit ist es auch ohne weiteres verständlich, daß sowohl α- als β-strahlende Substanzen γ-Strahlen besitzen, die Anregung des Kerns kann ebensowohl durch Abspalten eines α- wie eines β-Teilchens erfolgen.

Es ist natürlich zu erwarten, worauf zuerst Ellis hingewiesen hat [2]), daß die emittierten γ-Linien sich in ein Serienschema einordnen, aus dem sich die Energieniveaus im Kern ableiten lassen müssen. Allerdings

[1]) l. c.

[2]) C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. **101**, 1922.

reichen im allgemeinen die bisherigen Daten nicht aus, um wirklich eindeutige Serieneinordnungen vorzunehmen, und daher wird hier von einer Aufstellung eines Niveauschemas ganz abgesehen. Erwähnt sei nur noch, daß, wenn die γ-Strahlenlinien sich in eine Serie einordnen lassen, unmöglich jedes zerfallende Atom nur eine einzige Linie (also ein einziges Quant) emittieren kann, wie in einer Reihe neuerer Arbeiten angenommen worden ist. Doch soll auf diesen Punkt an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Als Nebenresultat der vorstehenden Arbeit ergibt sich in Übereinstimmung mit den Versuchen von H. Robinson, daß bei großer Energie der γ-Strahlen die Auslösung des Photoeffektes bei mehrfachen Niveaus wesenflich nur im Niveau mit der größten Ablösungsarbeit erfolgt, also für die L-Niveaus im L_{I}- ($= L_{11}$-) Niveau. Eine Umkehr dieser Erscheinung, wobei im Gebiet ganz kurzer Wellenlängen wieder das L_{III}- ($= L_{23}$-) Niveau bevorzugt wird, wie Ellis und Skinner[1]) angenommen haben, scheint nicht stattzufinden.

Erwähnt sei noch ein Punkt, der den kontinuierlichen Untergrund der β-Strahlaufnahmen betrifft. Alle Aufnahmen, auch die mit ganz frischem Radioactinium erhaltenen, zeigen einen von β-Strahlen herrührenden Untergrund. Da Radioactinium ein α-Strahler ist, so kann hier dieser Untergrund sicher nicht von kontinuierlich verteilten primären β-Strahlen herrühren, sondern auch durch andere Effekte bedingt sein. Als solcher Effekt kommt vor allem die Comptonsche Streuung der γ-Strahlen in der Elektronenhülle des Mutteratoms in Betracht, worauf ich schon in einer früheren Arbeit hingewiesen habe[2]). Dort wurde auch dargelegt, daß notwendig mit der Comptonschen Streuung eine Verwaschung homogener γ-Strahllinien zu einem kontinuierlichen γ-Spektrum verknüpft sein muß. In neueren Untersuchungen[3]) wird nun auch tatsächlich auf das Vorhandensein dieses kontinuierlichen γ-Spektrums geschlossen.

Zum Schlusse sei noch kurz gezeigt, daß die vorstehenden Messungen auch eine Abschätzung ermöglichen, wie groß die Wahrscheinlichkeit σ der inneratomistischen Absorption der K-Strahlung bei den hier in Betracht kommenden schweren Elementen ($z = 86$ und $z = 88$) ist[4]). Die Gesamtzahl der aus dem K-Niveau stammenden Elektronen ergibt direkt

---

[1]) l. c.
[2]) L. Meitner, ZS. f. Phys. **19**, 307, 1923.
[3]) N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. London **109**, 206, 1925.
[4]) W. Bothe, Phys. ZS. **26**, 410, 473, 1925; P. Auger, l. c.

die Intensität J_K der angeregten K-Strahlung, die Gesamtzahl der durch die K_α-Linien aus dem L-, M-, N- usw. Niveau herausgeworfenen Elektronen bestimmt die Intensität J_A der „inneratomistischen" Absorption dieser Linien, das Verhältnis J_A/J_K gibt daher die Wahrscheinlichkeit w dieser Absorption an. Nun kann man in erster Annäherung J_K gleichsetzen der Summe der (visuell geschätzten) Intensitäten aller aus dem K-Niveau stammenden β-Strahllinien, J_A gleich der Summe der Intensitäten aller von den K_α-Linien ausgelösten β-Strahllinien. Um J_K sicher nicht zu unterschätzen, seien diesem noch alle β-Strahllinien zugezählt, deren Ursprungsniveau nicht festgestellt werden konnte. Führt man diese Rechnung für Radioactinium aus, so erhält man für J_K den Wert 535, für J_A den Wert 75, also

$$(w)_{z=88} = \frac{75}{535} = 0{,}14.$$

Beim AcX ergibt sich für J_K der Wert 495, für J_A der Wert 35. Da aber hier nur die von der K_{α_1}-Linie herrührende Absorption gemessen werden konnte und die Intensität der K_{α_2}-Linie halb so groß ist wie die der K_{α_1}-Linie, so ist der Wert 35 um die Hälfte zu erhöhen, also $J_A = 52$, dann wird

$$(w)_{z=86} = \frac{52}{495} = 0{,}105.$$

Aus Messungen von D. H. Black [1]) an Thorium B ergibt sich, wenn in ähnlicher Weise auf die nicht mitgemessene Absorption der K_{α_2}-Linie korrigiert wird,

$$(w)_{z=83} = \frac{27}{230} = 0{,}116.$$

Da bei diesen visuellen Intensitätsschätzungen stets die starken Linien überschätzt werden, kann, obwohl die Methode natürlich ganz roh ist, wahrscheinlich nur die Größe J_K zu groß, w also nur zu klein erhalten werden. Die angegebenen Zahlen sprechen daher dafür, daß die „inneratomistische" Absorption der K-Strahlung im Gebiet von $z = 83$ bis $z = 88$ von der Größenordnung von etwa 10 Proz. ist, und daß die von Auger für wachsende Ordnungszahlen bei leichten Atomen beobachtete Abnahme von w sich nicht in das Gebiet der schweren Atome fortsetzt.

Zusammenfassung.

1. Es wird dargelegt, daß, wenn die Auslösung der sekundären β-Strahlen im entstehenden Atom vor sich geht, die Emission der γ-Strahlen nach dem Zerfall des Atomkerns erfolgen muß.

[1]) D. H. Black, Proc. Roy. Soc. Nr. 749, S. 166, 1925.

2. Es wird an der Hand der β-Strahlspektra von Radioactinium und Actinium X gezeigt, daß der genannte Photoeffekt tatsächlich im entstehenden Atom stattfindet: die γ-Strahlung wird daher nach der Aussendung des α- (oder β-) Teilchens emittiert, sie stellt das Spektrum des durch den Zerfall gestörten Kerns dar.

3. Es werden die Energien und Wellenlängen der γ-Strahlen von Radioactinium, Actinium X und Actinium C'' gegeben.

4. Die inneratomistische Absorption oder richtiger der strahlungslos ausgelöste (Rosselandsche) Photoeffekt erfolgt bei großer Energie der γ-Strahlen, wenn mehrfache Niveaus vorhanden sind, wesentlich nur im Niveau mit der größten Ablösungsarbeit, also bei den L-Niveaus im L_{I}-Niveau.

5. Die Wahrscheinlichkeit der inneratomistischen Absorption der K-Strahlung ergibt sich für die hier in Betracht kommenden Ordnungszahlen von $Z = 88$ und $Z = 86$ in der Größenordnung von 10 Proz.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. Chemie, Oktober 1925.

Der Streukoeffizient für harte Röntgenstrahlen.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 14. Oktober 1925.)

Korrespondenzmäßige Ableitung des Koeffizienten der Compton-Streuung.

1. Nachdem Lenz[1]) als erster bemerkt hatte, daß der Elektronenrückstoß bei der Zerstreuung der Röntgenstrahlen im Korrespondenzverhältnis zum klassischen Strahlungsdruck steht, wurde dieser Gedanke von Försterling und Halpern im einzelnen durchgeführt[2]).

Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen besteht darin, daß das klassisch streuende, freie und anfangs ruhende Elektron, indem es einen Energiebetrag $h\nu$ der primären Welle entzieht, eine Vorwärtsgeschwindigkeit erreicht, welche in erster Näherung

$$\alpha = \frac{h\nu}{mc^2} \tag{1}$$

beträgt, wenn man sie in Einheiten der Lichtgeschwindigkeit ausdrückt Diese Geschwindigkeit ist in erster Näherung dieselbe, welche Compton als „Effektivgeschwindigkeit" $\bar{\beta}$ des streuenden Elektrons bezeichnet[3]) und welche folgende einfache Bedeutung hat: ein mit der Effektivgeschwindigkeit in der Primärrichtung gleichförmig bewegtes Elektron erzeugt klassisch ein Streufeld, welches bezüglich der Wellenlänge nach allen Richtungen äquivalent demjenigen ist, welches die Erfahrung zeigt und welches sich aus dem Compton-Debyeschen Quantenansatz berechnet. Hiernach ergibt folgender fiktiver Prozeß die richtigen Wellenlängenverhältnisse in der Streustrahlung: Das anfangs ruhende Elektron absorbiert klassisch, ohne jedoch zunächst die absorbierte Energie zu reemittieren, vielmehr speichert es die Energie in irgend einer (klassisch nicht begreifbaren) Form auf, führt sie während seiner Beschleunigung durch den Strahlungsdruck mit und emittiert sie erst, wenn der Betrag $h\nu$ erreicht ist, und zwar mit einer solchen Frequenz, als ob die Primärstrahlung an dem Elektron (mit der nunmehr erreichten Geschwindigkeit $\bar{\beta}$) klassisch gestreut würde.

---

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 310, 1924.

[2]) K. Försterling, Phys. ZS. **25**, 313, 1924; O. Halpern, ZS. f. Phys. **30**, 153, 1924; vgl. auch den zusammenfassenden Bericht von G. Wentzel, Phys. ZS. **26**, 436, 1925.

[3]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

Soweit gilt dieses Resultat nur für kleine Werte α, denn der genaue Wert der Effektivgeschwindigkeit $\bar{\beta}$ ist nach Compton:

$$\bar{\beta} = \frac{\alpha}{1+\alpha}. \tag{2}$$

Um auf unserem Wege diese Formel exakt zu erhalten, müssen wir unseren „Ersatzprozeß" etwas schärfer fassen. Es ist nämlich zu beachten, daß die von dem Elektron absorbierte und mitgeführte Strahlungsenergie dessen Masse vergrößert. Wir berücksichtigen dies durch eine Rechnung, wie sie kürzlich Mie[1]) angestellt hat. Bezeichnen wir die Ruhemasse des beladenen Elektrons in irgend einem Stadium des Prozesses mit M, die bis dahin absorbierte Energie mit E, die Geschwindigkeit des Elektrons mit β, so verlangt der Energiesatz:

$$E + mc^2 = \frac{Mc^2}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{3}$$

Da in einer ebenen Welle die klassische Energiedichte das c-fache der Impulsdichte ist, so ist der absorbierte Impuls E/c, mithin fordert der Impulssatz:

$$\frac{E}{c} = \frac{M\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{4}$$

Durch Division der beiden letzten Gleichungen folgt:

$$\beta = \frac{E}{E+mc^2}.$$

Mit $E = h\nu$ wird diese Gleichung:

$$\bar{\beta} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

in Übereinstimmung mit (2). Unser halbklassischer Ersatzprozeß liefert also auch für kurze Wellen die exakt richtige Streuwellenlänge.

Der tiefere Grund, welcher zu der Vorstellung zwingt, daß die Ruhemasse des Elektrons durch mitgeführte Strahlungsenergie vergrößert wird, ist darin zu sehen, daß die Streustrahlung in Wahrheit einen größeren Vorwärtsimpuls besitzt, als sich klassisch ergeben würde, wenn das Elektron kontinuierlich streute[2]).

2. Nach diesem Erfolg vermuten wir, daß auf dieselbe Weise auch der Streukoeffizient σ sich richtig berechnen läßt, und daß insbesondere dessen Anomalie bei kurzen Wellen sich ebenso formal deuten läßt. Er-

[1]) G. Mie, ZS. f. Phys. **33**, 33, 1925.
[2]) Vgl. hierzu auch G. Wentzel, a. a. O., S. 445.

fahrungsgemäß zeigt nämlich der Streukoeffizient folgenden Verlauf: Für verhältnismäßig lange Primärwellen ist er unabhängig von der Wellenlänge, in Übereinstimmung mit der klassischen Zerstreuungstheorie von Thomson; auch sein Absolutwert ist der klassische σ_0, soweit die Komplikationen durch Interferenzen (von denen hier abgesehen wird) dies zu beurteilen gestatten. Für kurze Wellen dagegen sinkt der Streukoeffizient σ mehr und mehr unter den klassischen Wert. Dieses Absinken bei kurzen Wellen hat schon Compton in Zusammenhang mit der Wellenlängenänderung gebracht[1]). Compton stellte folgende Formel auf:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + 2\alpha}. \tag{5}$$

Diese Formel wurde mehr intuitiv gewonnen als streng begründet, sie entspringt aus der Zusatzhypothese, daß die Streuintensität in der Primärrichtung die klassische sein soll. Wie die Fig. 1 zeigt, ist Comptons

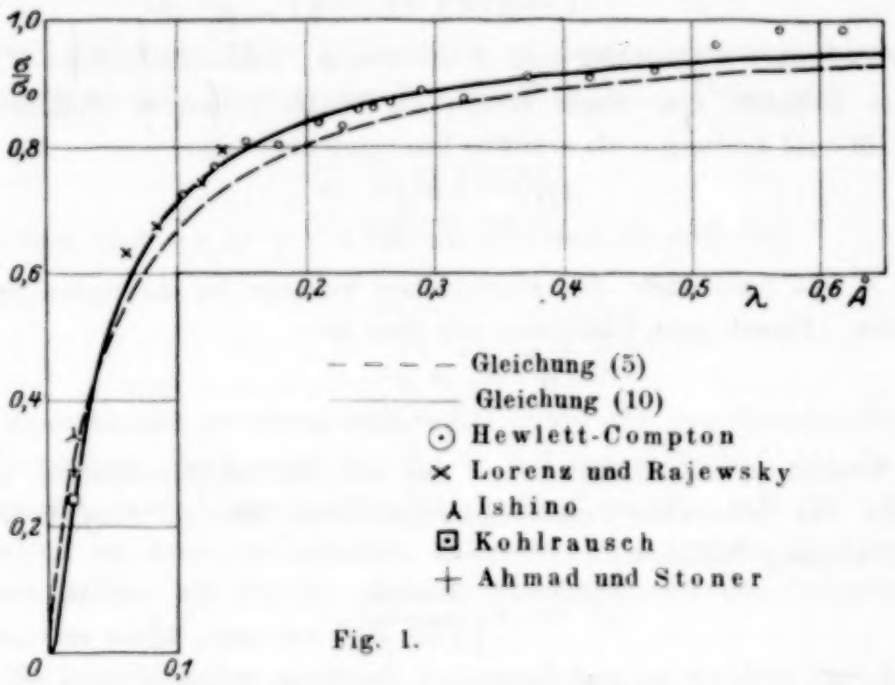


Fig. 1.

Formel in annehmbarer Übereinstimmung mit der Erfahrung; die experimentellen Punkte sind in der Hauptsache von Compton aus Hewletts Absorptionsmessungen an Kohle abgeleitet; bei 0,02 Å sind Werte für die harten γ-Strahlen des Radium C eingetragen[2]), ferner sind einige

[1]) A. H. Compton, a. a. O.

[2]) M. Ishino, Phil. Mag. **33**, 140, 1917; K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **126**, 683, 1917; Ahmad u. Stoner, Proc. Roy. Soc. **106**, 8, 1924.

von Lorenz und Rajewsky[1]) mit sehr harten Röntgenstrahlen gewonnene Werte für Wasser aufgenommen, welche sich denjenigen von Hewlett einigermaßen anschließen. Bei größeren Wellenlängen macht sich die „Extrastreuung" infolge von Interferenzwirkungen bemerkbar.

Der Streukoeffizient ist bestimmt durch die von einem Elektron im Mittel pro Zeiteinheit absorbierte Energie. Diese berechnen wir für unseren in Ziffer 1 geschilderten Prozeß. Wir rechnen die Zeit t vom Beginn des Prozesses ab und ermitteln die Dauer T eines Prozesses, d. h. die Zeit, welche das Elektron braucht, um die Geschwindigkeit $\bar{\beta}$ zu erreichen. Wir denken uns ein „gestrichenes" Koordinatensystem mit einer konstanten Geschwindigkeit β in der Primärrichtung bewegt, so daß das Elektron im Zeitpunkt t in diesem System ruht. Sodann schreiben wir die nach der Zeit differenzierte Gleichung (4) in gestrichenen Koordinaten:

$$\frac{1}{c}\frac{dE'}{dt'} = \frac{Mc}{(1-\beta'^2)^{3/2}}\frac{d\beta'}{dt'} + \frac{\beta' c}{\sqrt{1-\beta'^2}}\frac{dM}{dt'}. \tag{6}$$

Im betrachteten Augenblick soll $\beta' = 0$ sein; daher bezeichnet dE'/dt' die pro Sekunde von einem freien, im Mittel ruhenden Teilchen der Masse M und Ladung e absorbierte Energie; diese ist:

$$\frac{dE'}{dt'} = \frac{e^4 A'^2}{3c^3 M^2}, \tag{7}$$

wenn A' die Amplitude des elektrischen Vektors im bewegten System bedeutet. Damit geht Gleichung (6) über in:

$$\frac{d\beta'}{dt'} = \frac{e^4 A'^2}{3c^3 M^3}.$$

Diese Gleichung transformieren wir nun auf das ruhende System, indem wir uns der bekannten Transformationsformeln für die Amplitude und Beschleunigung bedienen:

$$A' = A\frac{1-\beta}{\sqrt{1-\beta^2}};$$

$$\frac{d\beta'}{dt'} = \frac{d\beta}{dt}\left(1-\beta^2\right)^{-3/2}.$$

Gleichzeitig führen wir für die Masse M ihren aus (3) und (4) durch Elimination von E berechneten Wert

$$M = m\frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1-\beta}$$

[1]) E. Lorenz u. B. Rajewsky, Strahlentherapie **16**, 475, 1924.

ein und erhalten so als Differentialgleichung für die Bewegung des Elektrons:

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{e^4 A^2}{3 c^5 m^3} \frac{(1-\beta)^4}{1+\beta}.$$

Integration von 0 bis T, bzw. 0 bis $\bar{\beta}$ ergibt:

$$T = \frac{3 c^5 m^3}{e^4 A^2} \left(\frac{2}{3 (1-\bar{\beta})^2} - \frac{1}{2 (1-\bar{\beta})^2} - \frac{1}{6} \right)$$

oder nach Einsetzen des Wertes von $\bar{\beta}$ aus (2):

$$T = \frac{3 c^5 m^3}{e^4 A^2} \left(\alpha + \frac{3}{2} \alpha^2 + \frac{2}{3} \alpha^3 \right). \tag{8}$$

Die mittlere pro Zeiteinheit absorbierte Energie ist $h\nu/T$. Andererseits ist die von einem ruhenden Elektron pro Sekunde absorbierte Energie [vgl. Gleichung (7)]:

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_0 = \frac{e^4 A^2}{3 c^3 m^2}. \tag{9}$$

Letztere Gleichung führt bekanntlich zu dem sogenannten klassischen (Thomsonschen) Wert σ_0 des Streukoeffizienten. Daher gilt:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{h\nu/T}{(dE/dt)_0}.$$

Setzt man noch $h\nu = m c^2 \alpha$ ein, so wird mit (8) und (9):

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + \frac{3}{2}\alpha + \frac{2}{3}\alpha^2}. \tag{10}$$

Wir kommen also zu einem anderen Ausdruck für den Streukoeffizienten als Compton, doch zeigt die Fig. 1, daß unsere Formel die Beobachtungen eher noch besser wiedergibt als die Comptonsche (5). Hierbei ist jedoch im Auge zu behalten, daß sowohl Compton als wir so gerechnet haben, als ob die gesamte Streustrahlung den Comptoneffekt zeigte, was nicht ganz der Fall ist.

Es braucht kaum nochmals hervorgehoben zu werden, daß der hier betrachtete Elementarprozeß durchaus fiktiven Charakter hat und keinerlei Anspruch darauf erhebt, das wirkliche Geschehen im einzelnen darzustellen, er ist gewissermaßen nur als die anschauliche Formulierung einer Rechenregel aufzufassen.

Charlottenburg, Phys.-Techn. Reichsanstalt, Sept. 1925.

Registrierapparat zur direkten Aufnahme von Durchlässigkeitskurven absorbierender Substanzen und spektraler Effekte.

Von **Carl Müller** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1925.)

(Vorgetragen auf dem Physiker-Tag in Danzig.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, um spektrale Effekte, insbesondere spektrale Durchlässigkeitskurven, z. B. von Farbstoffen und Farbgläsern, unter Ausschaltung von Störungen unmittelbar registrierend aufzunehmen. Das Wesentliche der neuen Registriermethode besteht zu einem Teile darin, daß neben der durch die Untersuchungssubstanz veränderten Energiekurve noch Empfindlichkeitskurven verschiedener Teilintensitäten der ungeschwächten Strahlung gewissermaßen als Koordinatenlinien erzeugt werden. Hierdurch werden Abweichungen hinsichtlich der Proportionalität der Registrierausschläge ausgeglichen. Um die im Laufe der Zeit eintretenden schleichenden Empfindlichkeits-, Intensitäts- und Nullpunktsänderungen unschädlich zu machen, werden die einzelnen Kurven punktweise in periodischem Wechsel erzeugt, indem man durch die zu untersuchende Substanz und die die Koordinatenkurven ergebenden verschiedenen Schwächungsmittel, in schneller Periode wiederkehrend, Intensitätsmarken erzeugen läßt. Bereits mit einer behelfsmäßigen Apparatur ließen sich vier Durchlässigkeitskurven nebst fünf Koordinatenlinien über 50 Wellenlängen hin in weniger als 30 Minuten registrierend festlegen. — Anschließend werden eine Reihe weiterer Anwendungsmöglichkeiten des neuen Registrierprinzips aufgezeigt.

Spektrale Durchlässigkeitskurven absorbierender Substanzen, beispielsweise für wissenschaftliche Forschungen oder technische Farbglas- oder Farbstoff-Untersuchungen, hat man bisher nachträglich aus Einzelwerten zusammengesetzt, die man für einzelne Wellenlängen durch visuelle oder objektive lichtelektrische oder radiometrische Schwächungsmessungen ermittelt hatte.

Andere Methoden nehmen durch die zu untersuchende Substanz hindurch ein photographisches Absorptionsspektrum auf und vergleichen die wechselnde Schwärzung desselben in den einzelnen Wellenlängen mit der Schwächung von Vergleichsspektren, bei denen die Gesamtintensität gleichmäßig in bekannten Beträgen, z. B. durch Sektoren usw. geschwächt wurde. Aus den photometrischen Einzelwerten wird dann wieder nachträglich die Absorptionskurve konstruiert.

Eine Vermeidung dieser zeitraubenden Umwege ist natürlich dringend erwünscht. Der unmittelbaren Aufzeichnung der spektralen Durchlässigkeitskurve stehen jedoch mannigfache Komplikationen entgegen, welche

aus der in verschiedenen Spektralbereichen verschieden stark vorhandenen oder wirksamen Energie der Strahlungsquelle, aus den zeitlichen Veränderungen der Meßapparatur und der Strahlungsquelle, sowie den Proportionalitätsabweichungen der Meßgeräte entspringen.

Würde man beispielsweise die durch ein Farbglas in verschiedenen Spektralgebieten hindurchgehende Intensität durch ein lichtelektrisches Registrierphotometer direkt aufzeichnen lassen, so ginge in die Registrierkurve außer der spektralen Farbglasschwächung nicht nur die spektrale Energieverteilung der Strahlungsquelle ein, sondern auch die spektralen Empfindlichkeitsunterschiede der lichtelektrischen Zelle, ihre zeitlichen Änderungen, die besonders im Falle von Verstärkeranordnungen beträchtlich sein können, sowie die Proportionalitätsabweichungen der lichtelektrischen Zelle und der Registrierapparatur. Im Falle der Aufnahme und Auswertung photographischer Spektren wird andererseits eine unmittelbare Auswertung durch die Kompliziertheit des photographischen Schwärzungsgesetzes erschwert, außerdem die Genauigkeit durch die unvermeidlichen lokalen Verschiedenheiten der lichtempfindlichen Schicht beeinträchtigt.

Die im nachstehenden beschriebene, in den Hauptgedanken bereits im letzten Tätigkeitsbericht [1]) der Reichsanstalt erwähnte (und auch für viele andere Untersuchungen geeignete) neue Methode umgeht diese Schwierigkeiten dadurch, daß sie neben der durch die Untersuchungssubstanz veränderten Energiekurve noch Empfindlichkeitskurven verschiedener Teilintensitäten der ungeschwächten Strahlung gewissermaßen als Koordinatenlinien erzeugt. Außer der bei Einschaltung des Farbglases entstehenden Kurve und der Nullinie werden beispielsweise fünf weitere spektrale Intensitätskurven registriert, bei denen statt durch Einschalten der zu untersuchenden Substanz durch abgestufte Sektorenschwächung die spektrale Strahlung auf 100, 80, 60, 40, 20 Proz. geschwächt ist. Wird dabei zugleich auf dem sich bildenden Liniensystem eine Wellenlängenskale markiert, so kann man für jede Wellenlänge ohne weiteres den durch die betreffende Substanz bewirkten Absorptionsbetrag interpolierend ablesen.

Durch die vorerwähnten Proportionalitätskurven werden zunächst die Abweichungen hinsichtlich der Proportionalität der Ausschläge ausgeglichen. Würden diese Proportionalitätskurven nacheinander erzeugt werden, so müßte freilich mit erheblichen Unsicherheiten infolge zeit-

[1]) ZS. f. Instrkde. **45**, 232, 1925.

licher Empfindlichkeits-, Intensitäts- und Nullpunktsänderungen gerechnet werden. Aus diesem Grunde werden — dies ist das Wesentliche der nachstehenden Registriermethode — die einzelnen Kurven punktweise in periodischem Wechsel erzeugt, indem man von der zu untersuchenden Substanz und den verschiedenen Sektorschwächungen in schneller Periode wiederkehrende Intensitätsmarken erzeugen läßt; alle zeitlich nicht allzu rapiden Empfindlichkeitsänderungen und Lichtquellenänderungen fallen hierbei, da sie in sehr ähnlicher Weise alle Registrierkurven verändern, weitgehend heraus.

Zur näheren Erläuterung sei die schematische Darstellung des neuen Prinzips an Hand der Fig. 1 bis 4 näher betrachtet. Fig. 1 zeigt schema-

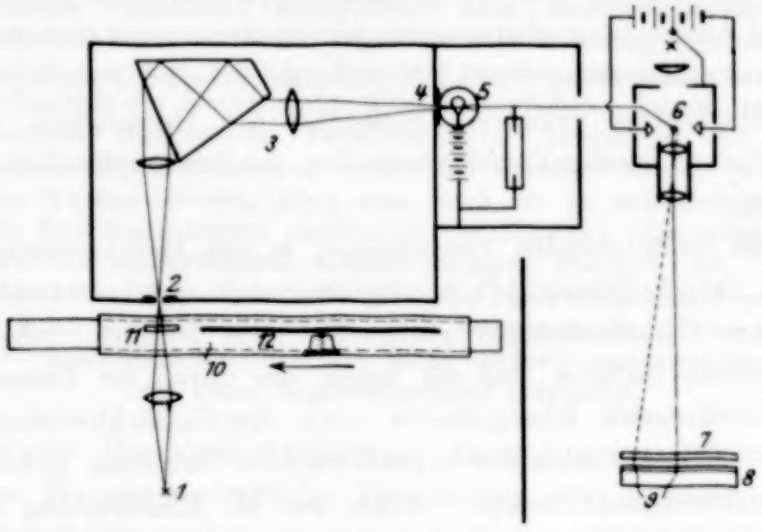


Fig. 1.

tisch den Aufbau des benutzten provisorischen Registrierspektralphotometers. 1 ist eine den Spalt 2 eines Monochromators 3 beleuchtende Lichtquelle, 4 der Okularspalt des Monochromators, 5 eine lichtelektrische Zelle mit registrierendem Fadenelektrometer 6, dessen Fadeneinstellung bekanntlich auf die Registrierschicht 8 mittels Zylinderlinse 7 als wechselnder Schattenpunkt 9 in einer feinen Lichtlinie projiziert und fixiert wird. Vgl. die schematische Fig. 2, in der durch zeitweise Unterbrechung der Registrierschwärzung (Beleuchtung) eine Anzahl solcher Lichtlinien mit wechselnden Fadenschattenpunkten 9 (Elektrometereinstellungen) isoliert fixiert ist, trotzdem aber der Verlauf der lichtelektrischen Wirkungen als Aufeinanderfolge der Schattenpunkte ohne weiteres erkennbar bleibt.

10 ist ein Schlitten, der das zu untersuchende Farbglass 11 und nach einem kleinen freien Abstand einen rotierenden Stufensektor 12 mit vier den Schwächungen 80, 60, 40, 20 Proz. entsprechenden Einschnitten in solcher Höhe mit Rastenvorschubstellung trägt, daß bei Schlittenverschiebung zunächst das Farbglas in den Strahlengang geschoben wird, dann die freie Lücke, dann die verschiedenen Sektorenöffnungen, bis schließlich völlige Lichtabsperrung erfolgt (0 Proz.). Zur besseren Verdeutlichung ist die Kombination Farbglas, Lücke, Stufensektor in Fig. 3 nochmals von der Seite gesehen mit ruhendem Sektor skizziert.

Die Verwendung dieser Apparatur zur direkten Aufnahme von Durchlässigkeitskurven geschieht in folgender Weise. Nach Einstellung

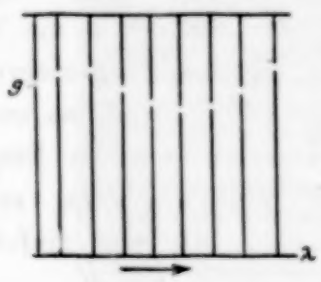


Fig. 2.

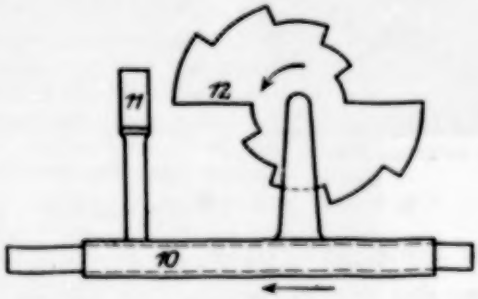


Fig. 3.

einer gewissen Wellenlänge im Monochromator 3 wird, während die Registriervorrichtung kontinuierlich abläuft, der das Farbglas 11 und den Stufensektor 12 tragende Schlitten 10 ruckweise von Raste zu Raste verschoben. Die Belichtungsdauer des Monochromators durch das Farbglas hindurch sei hierbei zunächst absichtlich länger als bei den anderen Schlittenstellungen bemessen. Hat der Schlitten seine Endstellung erreicht, so wird am Monochromator eine neue Wellenlänge eingestellt, der Schlitten in die Anfangsstellung zurückgeschoben und erneut ruckweise über seine Rastestellungen geführt usf. unter Wechsel von Wellenlängeneinstellung und Schlittenverschiebung.

Infolge der stufenweisen Schlittenverschiebung wechselt die Belichtung und dadurch die Fadenschattenlage ebenfalls sprungweise, und es entsteht auf der sich kontinuierlich verschiebenden Registrierschicht das in Fig. 4 schematisch dargestellte (negative) Schwärzungsbild. In diesem Registrierbild 4 tritt die spektrale Intensitätskurve des Farbglases entsprechend der jeweils längeren Registrierdauer als periodische Aufeinanderfolge b r e i t e r e r heller Punkte hervor, während die durch die Sektorenschwächungen bewirkten s c h m a l e n Punktreihen die Intensitätslinien wiedergeben, denen 100, 80, 60, 40, 20 Proz. der ungeschwächten spek-

tralen Intensität bei den verschiedenen Wellenlängen entsprechen. Wie man sieht, kann man aus derartigen Registrieraufnahmen, wie auch die Intensitätskurven verlaufen, ohne weiteres für jede Wellenlänge die zugehörige Schwächung interpolierend ablesen, auch leicht einen Überblick über den Verlauf der Absorption gewinnen.

Eine Markierung der zugehörigen Wellenlängen auf dem Registrierbild läßt sich leicht automatisch in der Weise bewirken, daß man die Belichtung (Schwärzung) der Registrierschicht bei jeder Wellenlängeneinstellung kurz unterbricht, bzw. bei jedem Wellenlängenzehner mehrmals aussetzen läßt, wodurch im Negativ zwischen den einzelnen Markierungsperioden helle Trennungslinien entstehen. Oder man kann z. B. die Wellenlängeneinstellung, mit dem Registriervorschub gekuppelt, kontinuierlich vollziehen und dann vor der Registrierschicht ein der Dispersion angepaßtes, sich mitbewegendes, schattengebendes Liniensystem mit Bezifferung vorlagern, was eine direkte Aufkopierung der Wellenlängenskale ergibt.

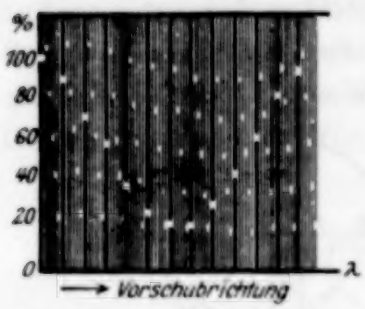


Fig. 4.

Im allgemeinen wird sich zur besseren Zeit- und Raumausnutzung die gleichzeitige Photometiernng mehrerer Prüfobjekte empfehlen. Das Photogramm (Fig. 5) zeigt eine derartige Mehrfachregistrierung als Positivabzug, bei der neben fünf Intensitäts-Koordinatenlinien vier Durchlässigkeitskurven *a*, *b*, *c*, *d* in periodischem Wechsel nebeneinander aufgenommen wurden. (Die hellen Verbindungslinien der Kurvenpunkte sind im Negativ nachgezogen worden.) Als lichtelektrisches Spektralphotometer diente hierbei ein gleichzeitig zu anderen Versuchen benötigter Monochromator mit Kaliumzelle, dessen Photozelle über lange Leitungen in die Schaltung eines Koch-Goosschen Registrierphotometers an Stelle von dessen Meßzelle eingeschaltet war. Die Koch-Goossche Hilfszelle diente infolge dieser räumlichen Trennung lediglich als regulierbarer Elektrometerwiderstand, nicht aber als Kompensator gegenüber Helligkeitsschwankungen der Monochromatorbeleuchtung.

Trotz der aus den räumlichen Verhältnissen gegebenen, außerordentlich großen, unnötigen Leitungskapazität und der ganz behelfsmäßigen Ausführung ließen sich die vier Durchlässigkeitskurven nebst Intensitätskoordinaten über 50 Wellenlängen hin in weniger als 30 Minuten registrierend festlegen, was gegenüber den bisherigen Prüfungsmethoden eine außerordentliche Zeitverkürzung bedeutet. Bei den Farbglas-

markierungspunkten wurde, um sie unmittelbar von den Koordinatenlinien zu unterscheiden, der weitere Kunstgriff gebraucht, die Registrierschwärzung während der Farbgläserdurchleuchtung jeweilig schwächer

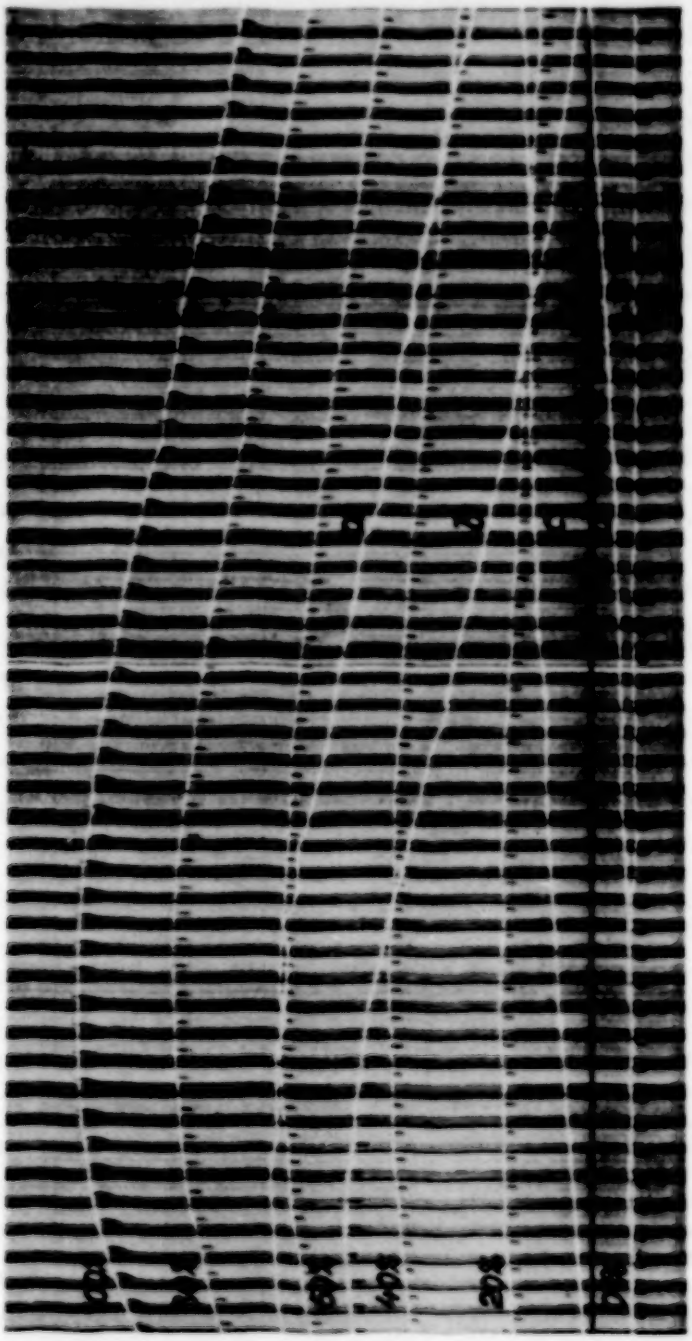


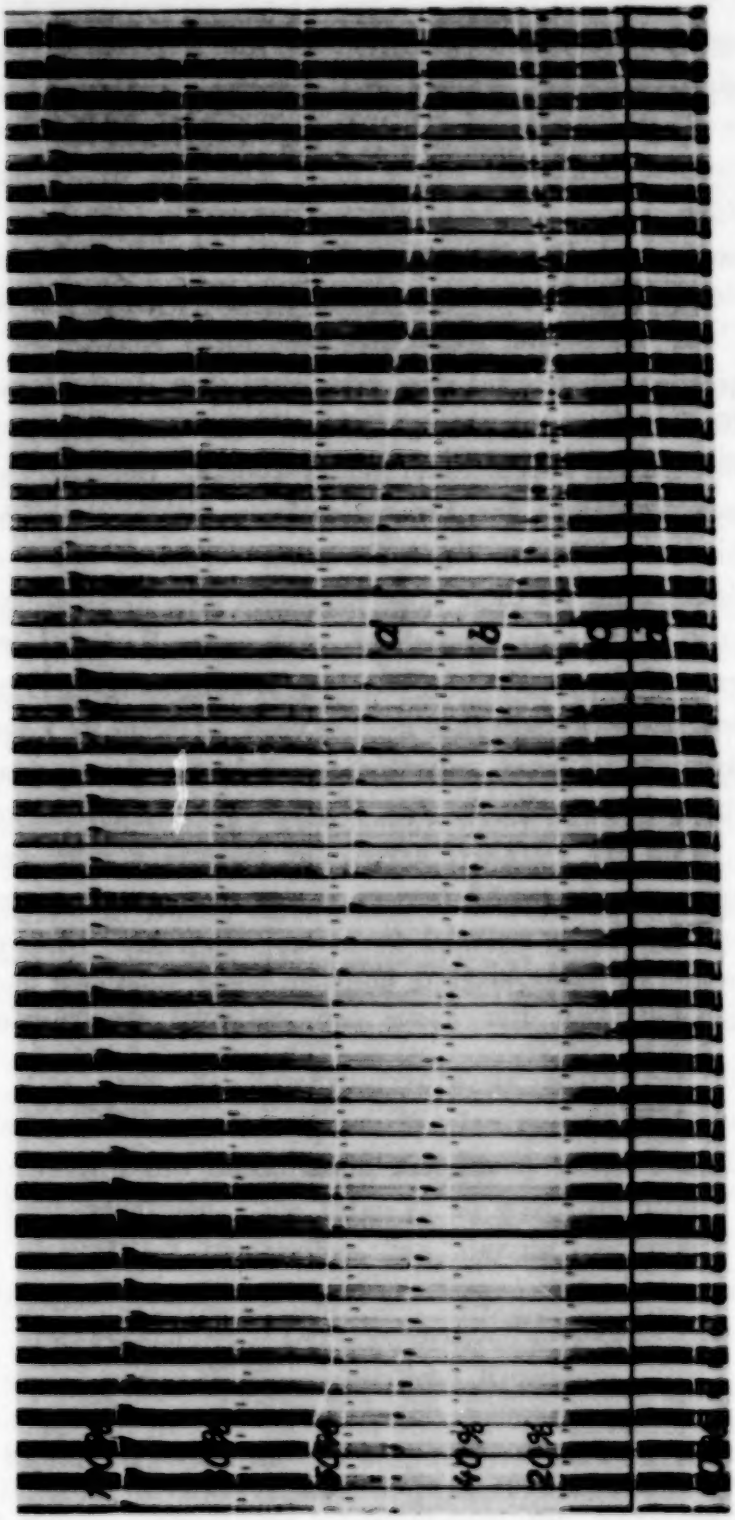
Fig. 5.

zu halten, nämlich durch automatische Widerstandseinschaltung vor der Registrierlampe. Ferner wurde während jeder Schlittenverschiebung die Registrierbelichtung kurz unterbrochen, um durch Erzeugung einer Art

Linierung die Aufeinanderfolge und Zuordnung auch bei Kurvendurchkreuzungen zu kennzeichnen. Da die einzelnen Registrierpunkte im übrigen stets in Richtung des Registriervorschubs etwas verschoben liegen, ist auch bei zufällig dicht beieinander liegenden Registrierpunkten ähnlicher Prüfobjekte deren Zuordnung ohne Schwierigkeit zu bewerkstelligen.

Bei den Registrieraufnahmen des Photogramms (Fig. 5) ist das Empfindlichkeitsmaximum der lichtelektrischen Apparatur deutlich ausgeprägt. Vorteilhafter ist es natürlich, die Koordinatenlinien durch entsprechenden Empfindlichkeits- oder Intensitätsausgleich über den ganzen Wellenlängenbereich gestreckt zu gestalten. Fig. 6 zeigt eine derartige Aufnahme, bei dem diese Konstanz annähernd in provisorischer Weise dadurch bewirkt wurde, daß vor der Kochschen Kompensationszelle (die auch hier lediglich als regulierbarer Elektrometernebenschluß diente), ein entsprechend verschieden weit geschlitzter Blendenstreifen im Tempo der Wellenlängeneinstellung vorüberbewegt wurde. Die Einstellungsgeschwindigkeit und -genauigkeit des Elektrometerfadens war für die an und für sich etwas inhomogenen Farbgläser auch bei der behelfsmäßigen vorliegenden Apparatur ausreichend. Für sehr präzise Messungen könnten eventuelle ungleichartige Trägheits- und Ermüdungserscheinungen dadurch weitgehend ausgeschaltet werden, daß vor jeder Schlitteneinstellung (d. h. vor jedem Farbglas bzw. jeder Schwächungsstufe) eine kurze, passend bemessene, völlige Verdunklung des spektralen Lichtes, z. B. durch abblendende Zwischenteile erfolgte oder eine Vollbelichtung oder dgl. eingeschaltet würde.

Es verdient bemerkt zu werden, daß das beschriebene Registrierprinzip, Registriermarken außer von dem gesuchten Effekt auch von unmittelbar bekannten Teilintensitäten zu erzeugen, nicht auf die als Beispiel erläuterten, photoelektrischen Durchlässigkeitsbestimmungen und den dadurch gegebenen spektralen Umfang beschränkt ist. Unter Verwendung anderer, z. B. für das Ultrarot, Hertzsche Wellen, das Röntgenstrahlengebiet oder radioaktive Wirkungen geeigneter Meßgeräte (z. B. einer Ionisationskammer mit Verstärkeranordnung) lassen sich andere Wellenlängengebiete ganz analog durchmustern. Auch bezüglich der Ermittlung des spektralen oder zeitlichen Verlaufs von Zerstreuungs- oder Reflexionskoeffizienten, des Emissionsvermögens, lichtelektrischer Effekte, sowie für Helligkeitsbestimmungen ergeben sich vielfache, durch die Ausschaltung schleichender Veränderungen vorteilhafte Anwendungsmöglichkeiten. Eine Glühlampenphotometrierung könnte z. B. im Wechsel


a
b
c
d
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40

mit abgestuften Teillichtströmen von Normallampen unter Verstärkerbenutzung erfolgen, da die bei solchen Verstärkeranordnungen unvermeidlichen Empfindlichkeitsänderungen durch die periodische Registrierung weitgehend herausfallen. Nähere Mitteilungen über diese und weitere, an anderer Stelle bereits ausführlicher niedergelegte Ausführungs- und Konstruktionsmöglichkeiten sollen nach Abschluß diesbezüglicher Versuche erfolgen.

Anmerkung: Für die spätere Apparatur ist eine erleichterte Unterscheidung von Koordinatenkurven und Absorptionskurven dadurch beabsichtigt, daß die beiden Kurvensysteme durch zeitweilige Umlenkung des Registrierlichtbündels auf zwei getrennte, aber gleichartig verschobene Registrierflächen fixiert werden, die nach dem Nachziehen der Kurven mit Identitätsmarken übereinander gelegt werden. Besonders zur direkten gleichzeitigen Aufnahme der Absorptionskurvenscharen, welche sich aus den verschiedenen Dichten eines Farbstoffs ergeben, wird dieses Verfahren geeignet sein, da diese Kurvenscharen sich nicht schneiden. Die hierdurch sich eröffnende Möglichkeit, das ganze Verhalten eines Farbstoffs in verschiedenen Farbstoffdichten, Lösungsmitteln, Tragschichten mit wenigen Registrieraufnahmen graphisch fixieren zu können, dürfte auch die Herstellung eines vollständigen Atlanten der spektralen Farbstoffabsorptionen erstmalig in den Bereich der Ausführbarkeit rücken, für dessen mehr als 10000 Kurven die bisherigen mühsamen Einzelpunktsmessungen naturgemäß nur zu einem geringen Farbstoffbruchteil das erforderliche Kurvenmaterial zu liefern vermögen. Die Koordinatenskale würde hierfür naturgemäß in üblicher Weise möglichst logarithmisch zu gestalten sein.

Versuch einer Ableitung der Gittertypen aus der Vorstellung des isotropen polarisierbaren Ions.

Von **F. Hund** in Göttingen.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 16. Oktober 1925.)

Aus der Annahme, ein Kristallgitter bestehe aus Ionen mit gegebener Ladung, Polarisierbarkeit und nichtcoulombscher Abstoßung b/r^n, lassen sich Aussagen machen über den Gittertyp. Bei kleiner Polarisierbarkeit erhält man Koordinationsgitter; die verschiedenen Typen lassen sich als Folge verschiedener n-Werte erklären. Es ergibt sich eine einfache Systematik der Koordinationsgitter. Bei großer Polarisierbarkeit können Molekelgitter auftreten, sowie ein bisher wenig beachteter Typ, das „Schichtengitter". Die theoretischen Ergebnisse sind in qualitativer Übereinstimmung mit der Erfahrung. — Im Anhang wird die Energie des Wurtzitgitters, der nichtcoulombsche Anteil der Energie des Rutilgitters, sowie die Energie des Cadmiumjodidgitters berechnet.

Bei der Deutung der Eigenschaften vieler Molekeln und Kristallgitter hat sich die Vorstellung fruchtbar erwiesen, daß diese Gebilde nicht aus neutralen Atomen, sondern aus Ionen aufgebaut sind (polare Molekeln, Ionengitter). Die Kräfte, die Molekel oder Gitter zusammenhalten, sind dabei in erster Näherung die elektrostatischen Kräfte zwischen den geladenen Ionen [1]). Die Berechnung der Energie einer Zahl von Kristallgittern ergab eine quantitative Übereinstimmung mit den aus thermodynamischen Daten erschlossenen Werten; außer den elektrostatischen Kräften, die von den Ionenladungen herrühren, wurde dabei eine Abstoßungskraft zwischen den Ionen mit dem Potential $\frac{b\,e^2}{r^n}$ angesetzt [2]). Um auch die Energie polarer Molekeln in Übereinstimmung mit den thermochemischen Werten zu erhalten, mußten Born und Heisenberg [3]) die Deformation der Ionen unter dem Einfluß von Ladungen berücksichtigen. Sie taten es so weit, als diese Deformation sich durch einen Dipol beschreiben ließ, der im Ion unter dem Einfluß des elektrischen Feldes der übrigen Ladungen induziert wird und der Feldstärke proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor, die Polarisierbarkeit α, war eine dem Ion eigentümliche Konstante.

---

[1]) E. Madelung, Phys. ZS. **11**, 898, 1910; F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1117, 1911; W. Kossel, Ann. d. Phys. **49**, 229, 1916.

[2]) Vgl. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. Enc. d. math. Wissensch. **5**, 25, insbesondere S. 733 ff., 1923.

[3]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924.

Es schien zunächst, als sei die Gestalt polarer Molekeln mit der Vorstellung vom isotropen Ion nicht zu verstehen. Eine Berücksichtigung der Polarisierbarkeit zeigte jedoch auch hier in einigen einfachen Fällen (H_2O, H_3N), daß die Vorstellung des isotropen polarisierbaren Ions zu einer Gestalt der Molekel führt, die ungefähr der wirklichen entspricht[1]). Die entsprechende Frage beim Kristallgitter ist die, warum der eine Stoff in diesem, der andere in jenem Gittertyp kristallisiert. Diese Frage wollen wir uns hier vorlegen. Es wird sich zeigen, daß die Gittertypen in den einfacheren Fällen der Ionengitter im Prinzip mit der Vorstellung vom isotropen deformierbaren Ion zu verstehen sind ohne Zuhilfenahme einer besonderen Struktur der Ionen. Damit wird nicht behauptet, daß die isotropen Eigenschaften des Ions alleinige Ursache des Gittertyps seien. Es mag sein, daß eine anisotrope Struktur des Ions mitbeteiligt ist; ehe man aber von ihr als Ursache des Gittertyps sprechen kann, muß untersucht werden, wieweit man ohne sie in der Erklärung kommt.

Unser Bild ist also folgendes: Wir betrachten idealisierte Gebilde (ideale Molekeln und Gitter), die aus Ionen bestehen, die nur folgende Eigenschaften haben: Jedes Ion hat eine Ladung Ze und eine Polarisierbarkeit α; zwischen zwei Ionen wirkt außer den von den Ladungen und den induzierten Dipolen herrührenden Kräften noch eine Kraft mit dem Potential b/r^n. Weitere Eigenschaften schreiben wir dem Ion nicht zu. $\sqrt[n-1]{b}$ ist eine Länge; eine Änderung von b ist im wesentlichen eine Maßstabsänderung[2]), so daß als wesentliche Eigenschaften nur Z, n und α bleiben. Wir suchen die stabilste Anordnung dieser Ionen und vergleichen sie mit der der wirklichen Ionen in der Molekel und im Gitter[3]). Der Einfluß der Temperaturbewegung auf die Stabilität wird nicht berücksichtigt.

Ehe wir an die Untersuchung der Gittertypen herangehen, seien die Folgerungen angegeben, die sich aus dem entworfenen Bilde für die Gestalt der Molekeln ziehen lassen. Ohne Berücksichtigung von α

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81, 1925; **32**, 1, 1925.

[2]) Strenggenommen natürlich nur, wenn nur eine Art solcher Kraftwirkung berücksichtigt wird.

[3]) Das Ergebnis der folgenden Untersuchungen läßt sich auch so formulieren: Die Verschiedenheit der Gittertypen deutet, soweit sie nicht einfach durch die chemische Formel bedingt ist, auf individuelle Verschiedenheiten der Ionen. Zur Kennzeichnung der für den Gittertyp wesentlichen Individualität reichen die beiden Größen n und α aus.

erhält die Molekel eine symmetrische Gestalt; beim Typus H_2O steht der Mittelpunkt von O auf der Mitte der Verbindungsstrecke der H-Kerne. H_3N bildet eine ebene Figur, N liegt im Mittelpunkt eines von den H gebildeten gleichseitigen Dreiecks. Erst bei Berücksichtigung von α erhält man bei H_2O das Dreieck, bei H_3N die Pyramide [1]).

Bei den Kristallgittern ist die mathematische Aufgabe, die stabile Gleichgewichtslage eines Systems von Punkten zu finden, zwischen denen elektrische Kräfte wirken, wohl zu verwickelt, als daß man sie allgemein lösen könnte. Ohne Berücksichtigung von α haben wir nur Zentralkräfte. In Analogie zur Molekel und auch an sich ist es plausibel, daß die Gleichgewichtsanordnung eine regelmäßige ist, bei der jedes Ion regelmäßig von Nachbarn umgeben ist. Berücksichtigt man α, so werden, wie später bewiesen wird, solche regelmäßigen Anordnungen bei hinreichend großem α labil.

I. Gittertypen bei Zentralkräften ($\alpha = 0$), Koordinationsgitter.

1. Geometrischer Teil. Gitter, bei denen jedes Ion regelmäßig von Nachbarn umgeben ist und gleichartige Ionen gleiche Umgebungen haben, nennen wir Koordinationsgitter [2]). Für die Lagerung der Nachbarn eines Ions gibt es folgende Möglichkeiten. 1. Es gibt zwölf Nachbarn; die Richtungen nach ihnen hin sind die der Flächendiagonalen eines Würfels; die Nachbarn umgeben das Ion, wie die Ecken eines 14-Flachs, das von sechs Quadraten und acht gleichseitigen Dreiecken begrenzt wird (Fig. 1), den Mittelpunkt umgeben. 2. Es gibt acht Nachbarn; die Richtungen nach ihnen hin sind die der Raumdiagonalen eines Würfels; die Nachbarn umgeben das Ion, wie die Ecken eines Würfels den Mittelpunkt. 3. Es gibt sechs Nachbarn; die Richtungen nach ihnen hin sind die der Kanten eines Würfels; die Nachbarn umgeben das Ion, wie die Ecken eines regulären Oktaeders den Mittelpunkt. Weiter: Es gibt vier Nachbarn, die Richtungen nach ihnen hin sind die der Raumdiagonalen

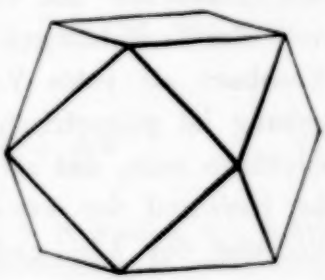


Fig. 1.

[1]) F. Hund, l. c. Wenn bei einer dreiatomigen Molekel zwei Atome stark und eines schwach polarisierbar ist (Typus CO_2) oder bei einer vieratomigen drei stark und eines schwach (Typus des CO_3-Ions) usw., so erhält man die regelmäßige Gestalt (bei CO_2 die Gerade, bei CO_3 das Dreieck, bei SO_4 das reguläre Tetraeder).

[2]) Der Gesichtspunkt der Koordination bei der Bildung von Gittern wird besonders bei P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 213ff., 1923 betont.

eines Würfels; die Nachbarn umgeben das, Ion wie die Ecken eines regulären Tetraeders den Mittelpunkt. Schließlich können noch drei oder zwei Nachbarn regelmäßig um ein Ion verteilt sein (Dreieck, Gerade).

Damit ein Gitter entsteht, müssen solche Umgebungen ineinander gefügt werden. Die oben angegebenen Möglichkeiten führen dabei zu einer einfachen Systematik der Koordinationsgitter.

Die Ladungen Z der Ionen bestimmen die chemische Formel oder das Zahlenverhältnis, in dem die Ionen vorkommen. Der Fall lauter gleicher Bausteine (Element) kann als Ionengitter natürlich nicht vorkommen, wir wollen ihn aber rein geometrisch betrachten: Die 12er-Umgebung führt auf das flächenzentrierte kubische Gitter [dichteste Kugelpackung][1]), die 8er-Umgebung auf das raumzentrierte kubische Gitter, die 6er-Umgebung führt auf ein einfaches kubisches Gitter und die 4er-Umgebung auf ein Gitter vom Diamanttyp. Aus 3er- und 2er-Umgebungen allein läßt sich kein Gitter bauen.

Bei Verbindungen der Formel XY müssen ebensoviel Ionen der einen Art wie Ionen der anderen Art vorhanden sein. Die beiden Ionenarten haben dann dieselbe Zahl Nachbarn. Aus der 12er-Umgebung läßt sich kein solches Gitter bauen, da man 12 Vierzehnflache nicht so aneinandersetzen kann, daß sie eine Ecke gemeinsam haben. Die 8er-Umgebung führt auf das Gitter vom Cäsiumchloridtyp, die 6er-Umgebung auf das vom Steinsalztyp, die 4er-Umgebung auf die beiden ZnS-Typen, den Zinkblende- und den Wurtzittyp.

Bei Verbindungen der Formel XY_2 hat jedes X-Ion doppelt soviel Nachbarn als jedes Y-Ion. Die Vereinigung der 12er- und 6er-Umgebung ist geometrisch nicht möglich, da man 6 Vierzehnflache nicht so anordnen kann, daß sie in einer Ecke zusammenstoßen. Die Vereinigung der 8er- und der 4er-Umgebung führt auf den Flußspattyp. Die Vereinigung der 4er- und 2er-Umgebung führt auf den Cuprittyp. Die Vereinigung der 6er- und 3er-Umgebung läßt sich nicht streng, wohl aber angenähert durchführen. Ihre strenge Durchführung würde bedeuten, lauter Oktaeder so anzuordnen, daß in jeder Oktaederecke drei zusammenstoßen und die drei Strahlen nach ihren Mittelpunkten einen regelmäßigen Dreistrahl bilden. Das ist unmöglich; man muß auf die letztgenannte Forderung verzichten. Für die Anordnung der drei Strahlen nach den Mittelpunkten der drei zusammenstoßenden Oktaeder ergeben sich dann drei Möglichkeiten, erstens die Lage in einer Ebene und die Winkel 135°, 135°,

[1]) Die hexagonale dichteste Kugelpackung beruht auf einer anderen 12er-Umgebung.

90°, zweitens eine ebene Anordnung mit den Winkeln 180°, 90°, 90°, drittens eine räumliche Anordnung, in der je zwei einen rechten Winkel bilden. Der erste Fall führt auf ein tetragonales Gitter. Es ist der Rutiltyp [1]) mit dem Parameter [2]) $\gamma = 0{,}293$ (Koordinatendifferenz benachbarter X und Y durch Kante der Gitterzelle). Der wahre Parameter ergibt sich durch eine kleine Verbiegung dieses Gitters infolge der unregelmäßigen Umgebung der Y. Der zweite Fall führt ebenfalls auf ein tetragonales Gitter, den Anatastyp mit dem Parameter $\gamma = 0{,}250$. Infolge der unregelmäßigen Umgebung der Y-Ionen tritt dann eine Verbiegung auf in Richtung auf den wirklichen Parameterwert. Der dritte Fall führt auf ein kubisches Gitter; die Koordinaten der X-Partikel einer Zelle sind: $0\ 0\ \frac{1}{4}$, $0\ \frac{1}{4}\ 0$, $\frac{1}{4}\ 0\ 0$, $0\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$, $0\ \frac{3}{4}\ \frac{2}{4}$, $\frac{2}{4}\ 0\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ 0\ \frac{2}{4}$, $\frac{2}{4}\ \frac{3}{4}\ 0$, $\frac{3}{4}\ \frac{2}{4}\ 0$, $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{2}{4}\ \frac{2}{4}$, $\frac{2}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{2}{4}$, $\frac{2}{4}\ \frac{2}{4}\ \frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$, die Koordinaten der Y-Partikel entstehen hieraus durch Addition von $\frac{1}{4}\,0\,0$ und $-\frac{1}{4}\,0\,0$. Die unregelmäßige Umgebung der Y müßte dann wieder zu einer kleinen Verbiegung führen. Ein solches Gitter ist empirisch nicht bekannt.

Für XY_3 gibt es die Möglichkeiten der 12er- und 4er-, sowie der 6er- und 2er-Umgebung, für XY_4 die der 8er- und 2er-Umgebung, für XY_6 die der 12er- und 2er-Umgebung.

2. Physikalischer Teil (Theorie). Wir fragen nun, welches Gitter ist bei gegebenen Ionen, also gegebenen Werten von Z, b und n, das stabilste. Die Polarisierbarkeit α wird zunächst als unwesentlich klein angesehen.

Der einfachste Fall [3]) sind Verbindungen des Typus XY. Die Gitterenergie pro Molekel ist

$$U = -\frac{Z^2 A e^2}{r} + \frac{b B e^2}{r^n}, \quad B = B' + \beta B''. \tag{1}$$

---

[1]) Rutil- und Anatastyp als Koordinationsgitter bei P. P. Ewald, l. c. S. 315.

[2]) Vgl. M. Born und O. F. Bollnow, Naturwissenschaften **13**, 559, 1925; O. F. Bollnow, ZS. f. Phys. **33**, 741, 1925.

[3]) Für Gitter von Elementen haben J. E. Jones und A. E. Ingham [Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 636, 1925] die Frage nach dem stabilsten kubischen Gitter beantwortet. Sie fanden bei einem Kraftgesetz

$$\frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m} \quad (n > m,\ m \geq 4)$$

durch Vergleich des flächenzentrierten, raumzentrierten und des einfachen kubischen Gitters, daß das flächenzentrierte kubische Gitter stets das stabilste ist. Für das Diamantgitter läßt sich mit Hilfe der Tabellen bei Jones und Ingham die Energie auch leicht berechnen; auch dieser Typ ergibt sich als stets weniger stabil als der kubisch flächenzentrierte. Die Zahlentabellen bei Jones und Ingham sind sehr wertvoll und werden im folgenden ausgiebig benutzt.

Dabei ist r der kleinste Abstand ungleichartiger Ionen, $\frac{b}{r^n}$ und $\frac{b\beta}{r^n}$ sind die Potentiale der nichtcoulombschen Kräfte zwischen ungleichartigen und gleichartigen Ionen (n setzen wir in beiden Fällen gleich), A ist eine dem Gittertyp eigentümliche Konstante, B' und B'' sind Größen, die vom Gittertyp und von n abhängen. Die Werte von A sind beim Cäsiumchlorid-, Steinsalz- und Zinkblendetyp bekannt; beim Wurtzittyp ergibt sich (s. Anhang I) ein Wert, der von dem des Zinkblendetyps innerhalb der Genauigkeit unserer Betrachtungen nicht abweicht, so daß es für uns keinen Sinn hat, zwischen den beiden ZnS-Typen zu unterscheiden. Die Werte [1]) von A gibt Tabelle 1.

Tabelle 1.

	A
CsCl	1,762
NaCl	1,748
ZnS	1,639

Im Grenzfall sehr großer n ist r nur durch die Wechselwirkung unmittelbarer Nachbarn bestimmt, also bei gegebenen Ionen vom Gittertyp unabhängig; ferner wird das Abstoßungsglied in der Energie (1) verschwindend klein, so daß die Werte von A direkt den Energien proportional sind. Wie zu erwarten, ist der Typ, in dem jedes Ion die meisten Nachbarn (acht) hat, der stabilste, der CsCl-Typ; dann kommt der NaCl-Typ mit sechs, schließlich der ZnS-Typ mit vier Nachbarn [2]). Da bei kleinerem n die Abstoßungsenergie stärker ins Gewicht fällt und gerade bei größerer Zahl von Nachbarn am stärksten, so können sich bei kleinem n die Verhältnisse ändern. In der Tat bewirkt eine Berücksichtigung von B' und B'' eine Umkehrung der Reihenfolge. Die Werte von B' und B'' können wir den Tabellen von Jones und Ingham entnehmen. Setzen wir die Abstoßungsenergie pro Atom in einem aus lauter gleichen Partikeln bestehenden flächenzentrierten, raumzentrierten und einfach kubischen Gitter gleich

$$\frac{1}{2}\cdot\frac{F}{r^n},\quad \frac{1}{2}\cdot\frac{R}{r^n},\quad \frac{1}{2}\cdot\frac{K}{r^n},$$

[1]) Nach M. Born, Enc. d. math. Wiss. 5, 25, S. 747.

[2]) Der von M. Born, ZS. f. Phys. 7, 124, 1921, bewiesene Satz über die Minimaleigenschaft des Steinsalzgitters beantwortet eine ganz andere Frage; er sagt, daß bei gegebenem Volumen (pro Molekel) das Steinsalzgitter die geringste elektrostatische Energie hat.

wo r der kleinste Abstand zweier Partikel ist, so ist

$$F(n) = \sqrt{2}^n \sum_l{}' \frac{1}{\sqrt{(l_2+l_3)^2+(l_3+l_1)^2+(l_1+l_2)^2}^n},$$

$$K(n) = \sum_l{}' \frac{1}{\sqrt{l_1^2+l_2^2+l_3^2}^n},$$

$$R(n) = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^n \sum_l \frac{1}{\sqrt{(l_1+\frac{1}{2})^2+(l_2+\frac{1}{2})^2+(l_3+\frac{1}{2})^2}^n}$$

$$+\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^n K(n) = R'(n) + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^n K(n).$$

Wir führen noch

$$K'(n) = \sum_{\substack{\Sigma l \\ \text{ungerade}}} \frac{1}{\sqrt{l_1^2+l_2^2+l_3^2}^n}$$

ein. Die Zahlenwerte stehen bei Jones und Ingham. Tabelle 2 gibt sie auszugsweise und durch R' ergänzt wieder.

Tabelle 2.

n	F	R	K	K'	R'
4	25,338	22,639	16,533	10,198	13,342
5	16,968	14,759	10,378	7,378	9,705
6	14,454	12,253	8,402	6,595	8,710
9	12,493	9,895	6,629	6,077	8,080
12	12,132	9,114	6,202	6,013	8,011
15	12,040	8,703	6,069	6,002	8,002
18	12,013	8,452	6,024	6,000	8,000
21	12,005	8,293	6,008	6,000	8,000
24	12,002	8,190	6,003	6,000	8,000
27	12,001	8,123	6,001	6,000	8,000
30	12,000	8,080	6,000	6,000	8,000
∞	12,000	8,000	6,000	6,000	8,000

Im Falle des CsCl-Typs wird nun, wie leicht einzusehen ist,

$$B' = R', \qquad B'' = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^n K,$$

im Falle des NaCl-Typs

$$B' = K', \qquad B'' = \frac{1}{\sqrt{2}^n} \cdot F,$$

im Falle des ZnS-Typs

$$B' = \tfrac{1}{2} R', \qquad B'' = \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\right)^n \cdot F.$$

Die Energie einer freien XY-Molekel läßt sich auch in der Form (1) schreiben, es wird dann

$$A = 1, \qquad B' = 1, \qquad B'' = 0.$$

Um nun die Energien verschiedener Gittertypen bei gegebenen Ionen vergleichen zu können, müssen wir r aus (1) mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung

$$0 = Z^2 A - \frac{n b B}{r^{n-1}}$$

eliminieren. Wir erhalten

$$U = -e^2\left(1 - \frac{1}{n}\right) \cdot \sqrt[n-1]{\frac{Z^{2n}}{nb}} \cdot \sqrt[n-1]{\frac{A^n}{B}}. \tag{2}$$

Zum Vergleich der Energien bilden wir das Verhältnis Q der Größen $\frac{A^n}{B}$ einmal für CsCl- und NaCl-Typ, dann für NaCl- und ZnS-Typ, schließlich für ZnS-Typ und Molekel, und zwar für $\beta = 1, 0$ und -1. Tabelle 3 enthält einige Ergebnisse.

Tabelle 3.

n	Q (CsCl : NaCl)			Q (NaCl ZnS)				Q (ZnS : Mol.)		
	$\beta=1$	$\beta=0$	$\beta=-1$	$\beta=1$	$\beta=0$	$\beta=-0.5$	$\beta=-1$	$\beta=1$	$\beta=0$	$\beta=-1$
4	—	—	—	0,80	0,85	0,92	1,04	0.70	1,08	2,32
5	—	—	—	0,84	0,91	0,97	1,07	1,87	2,44	3,5
6	—	—	—	0,90	0,98	1,03	1,11	—	—	—
7	—	—	—	0.97	1,05	1,10	1,16	—	—	—
33	0,98	0,98	0.99	—	—	—	—	—	—	—
36	1,01	1,01	1,01	—	—	—	—	—	—	—

Oberhalb von $n = 35$ (genauer 36 für $\beta = 1$; 35 für $\beta = 0$; 34 für $\beta = -1$) erweist sich der CsCl-Typ als der stabilste, zwischen $n = 35$ und $n = 6$ (genauer 7 für $\beta = 1$; 6 für $\beta = 0$; 5 für $\beta = -0{,}7$) ist der NaCl-Typ der stabilste, für noch kleinere n der ZnS-Typ (außer $\beta \leqq -0{,}9$). Für $n = 4$ kann bei geeignetem β sogar die Molekel einen tieferen Energiewert haben; diesen Fall wollen wir aber zunächst außer Betracht lassen. Fig. 2 stellt

$$\left(1 - \frac{1}{n}\right) \sqrt[n-1]{\frac{A^n}{B' + B''}}$$

(also $\beta = 1$) als Funktion von n dar.

Auch sie zeigt, wie für große n das Gitter mit der größten Zahl von Nachbarn (acht) das stabilste ist, für mittlere n das mit sechs Nach-

barn und für kleine n das mit vier Nachbarn. Sie zeigt ferner, daß die Energieunterschiede zwischen den einzelnen Typen recht gering sind.

Wir gehen zu Verbindungen des Typs XY_2 über. Die Gitterenergie pro Molekel ist

$$U = -\frac{Z^2 A e^2}{r} + \frac{b B e^2}{r^n}, \qquad (1)$$

wo Ze die Ladung von Y ist. Die Werte von A sind in Tabelle 4 angegeben [1]).

Tabelle 4.

Nachbarnzahl	Gittertyp	A
8,4	Flußspat	5,039
6,3	Rutil	4,82
6,3	Anatas	4,80
4,2	Cuprit	4,115

In der Grenze großer n ist also, wie zu erwarten, der Flußspattyp der stabilste; dann kommt der Rutil- und Anatastyp und zuletzt der

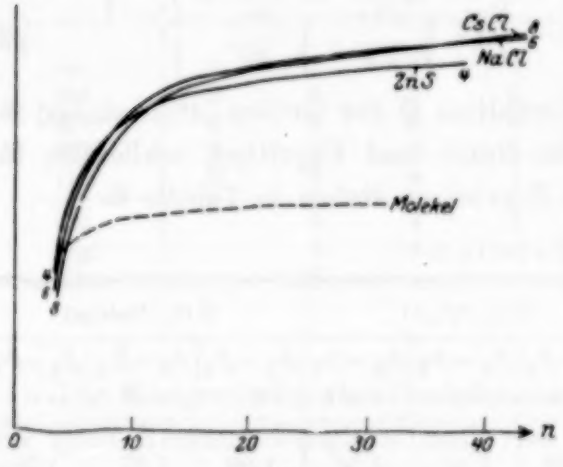


Fig. 2.

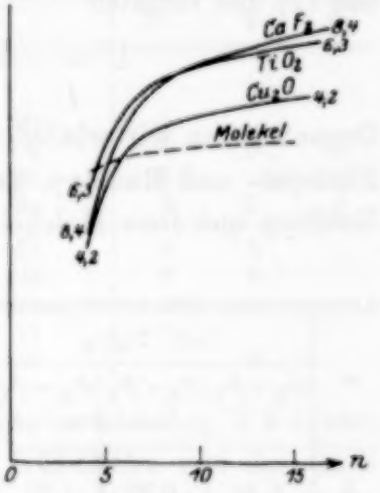


Fig. 3.

Cuprittyp. Die B'- und B''-Werte können wir beim Flußspat- und Cuprittyp wieder aus den Tabellen von Jones und Ingham entnehmen: es ist beim Flußspattyp

$$B = R' + \tfrac{1}{2}\beta_X \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\right)^n F + \beta_Y \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^n K,$$

beim Cuprittyp

$$B = \tfrac{1}{2} R' + \tfrac{1}{2}\beta_X \frac{1}{2^n} R + \beta_Y \left(\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\right)^n F.$$

[1]) Flußspat und Cuprit nach M. Born, Enc. d. math. Wiss. **5**, 25, S. 747; Rutil und Anatas nach O. F. Bollnow, l. c.

Beim Rutiltyp setzen wir

$$B = T' + \tfrac{1}{2}\beta_X T'' + \beta_Y T'''$$

Die Werte sind in Tabelle 5 angegeben (über die Berechnung vgl. Anhang II).

Tabelle 5.

n	T' XY(TiO)	T'' XY(TiTi)	T''' YY(OO)
5	7,339	0,948	1,332
6	6,571	9,458	0,767
8	6,136	0,134	0,345
10	6,038	0,043	0,189

Für die freie XY_2-Molekel erhalten wir

$$A = 3{,}5, \qquad B = 2 + \beta_Y \frac{1}{2^n}.$$

Die Werte für Anatas dürften nicht sehr von diesen abweichen, so daß eine besondere Berechnung des Anatas kaum physikalische Bedeutung hätte.

Um die Energien vergleichen zu können, eliminieren wir wieder r aus (1) und erhalten

$$U = -e^2\left(1 - \frac{1}{n}\right) \cdot \sqrt[n-1]{\frac{Z^{2n}}{n\,b}} \cdot \sqrt[n-1]{\frac{A^n}{B}}. \tag{2}$$

Darauf bilden wir wieder das Verhältnis Q der Größen A^n/B einmal für Flußspat- und Rutiltyp, dann für Rutil- und Cuprittyp, schließlich für Rutiltyp und freie Molekel; die Ergebnisse stehen in Tabelle 6.

Tabelle 6.

n	$CaF_2 : Ti_2O_2$			$TiO_2 : Cu_2O$			TiO_2 : Molekel		
	$\beta_X = \beta_Y = 1$	$\beta_X = \beta_Y = 0$	$\beta_X = \beta_Y = -1$	$\beta_X = \beta_Y = 1$	$\beta_X = \beta_Y = 0$	$\beta_X = \beta_Y = -1$	$\beta_X = \beta_Y = 1$	$\beta_X = \beta_Y = 0$	$\beta_X = \beta_Y = -1$
5	0,74	0,95	1,90	1,58	1,46	1,26	1,08	1,35	1,76
6	0,78	0,99	1,52	1,78	1,71	1,62	—	—	—
8	0,89	1,07	1,40	—	—	—	—	—	—
10	1,01	1,17	1,41	—	—	—	—	—	—

Für kleine n ($n \leqq 6$ bei $\beta = 0$, $n \leqq 9$ bei $\beta = 1$) kristallisieren also unsere idealen Verbindungen im Rutiltyp, für größere n im Flußspattyp. Für $n = 4$ und $\beta_X = \beta_Y = 1$ ist wahrscheinlich die freie Molekel stabiler. Fig. 3 gibt die Werte von

$$\left(1 - \frac{1}{n}\right) \sqrt[n-1]{\frac{A^n}{B}}$$

für $\beta_X = \beta_Y = 1$ als Funktion von n wieder.

Für XY_n, wo $n > 2$ ist, wollen wir uns mit einer allgemeinen Bemerkung begnügen. Das Verhältnis der Gitterenergie pro Molekel zur Energie der freien Molekel hat beim Übergang von XY zu XY_2 abgenommen; es ist anschaulich klar, daß es bei XY_3 und gar XY_4 noch kleiner wird. Die freie Molekel wird also schließlich nicht viel weniger stabil als das Koordinationsgitter.

3. Physikalischer Teil (Vergleich mit der Erfahrung). Um die gewonnenen Ergebnisse mit der Erfahrung vergleichen zu können, müssen wir die bekannten Gittertypen der einfachen polaren Verbindungen zusammenstellen und mit unserer Kenntnis von den Abstoßungskräften vergleichen.

Die bei den Verbindungen XY beobachteten Gittertypen [1]) gibt Tabelle 7. Die Typen sind durch die Zahl der Nachbarn eines Ions gekennzeichnet, 4 bedeutet also Zinkblende- oder Wurtzittyp, 6 Steinsalz- und 8 Cäsiumchloridtyp.

Tabelle 7.

	F	Cl	Br	J		O	S	Se
Li	6	6	6	6				
Na	6	6	6	6	Mg	6		
K	6	6	6	6	Ca	6	6	6
Rb	8	6	6	6	Sr	6		6
Cs	6	8	8	8	Ba	6	6	6
Cu		4	4	4	Zn	4	4	
Ag		6	6	4	Cd	6	4	
Tl		8			Co	6		
					Ni	6		
					Pb		8	

Die einzigen bekannten (aus einfachen Ionen bestehenden) XY-Gitter, die nicht Koordinationsgitter sind, sind das HCl-Gitter und das CuO-Gitter. Das erstere wird als Molekelgitter später behandelt. Das CuO-Gitter ist dem Steinsalzgitter sehr ähnlich.

Von Komplexverbindungen kristallisieren die Ammoniumhaloide im CsCl- und NaCl-Typ, KCN im NaCl-Typ; $Na(ClO_3)$, $Na(BrO_3)$, $Na(NO_3)$, sowie alle bisher bestimmten Carbonate in Gittern, die sich als etwas veränderter NaCl-Typ auffassen lassen. Bei den Carbonaten ist diese Abänderung ja von W. L. Bragg und S. Chapman [2]) theoretisch berechnet. $CsJCl_2$ (eine Verbindung, die wohl als $Cs\left[J<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]$ aufzufassen

[1]) Nach P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, 1923. W. H. and W. L. Bragg, X-Rays and crystal structure, 5. Aufl., 1925.

[2]) W. L. Bragg und S. Chapman, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 369, 1924.

ist) hat ein Gitter, das aus dem Steinsalzgitter durch eine kleine Dehnung entsteht, die als Folge der nicht isotropen Gestalt des (JCl_2)-Ions zu verstehen ist. Das $CuFeS_2$-Gitter ist fast ein Zinkblendegitter.

Tabelle 8 gibt die beobachteten Gittertypen[1]) der Verbindungen XY_2. Auch sie sind mit wenigen Ausnahmen (CdJ_2, CO_2, SiO_2, ZrS_2, $ZrSe_2$) Koordinationsgitter.

Tabelle 8.

	F_2	Cl_2	Br_2	J_2		O_2	S_2	Se_2
					C	M		
Mg	6,3				Si	?		
Ca	8,4				Ti	6,3		
Sr	8,4				Zr	8,4	S	S
Ba	8,4				Ce	8,4		
					Th	8,4		
					Ge	6,3?		
Cd				S	Sn	6,3		
					Pb	6,3		
					Mo		S	
					U	8,4		

6,3 bedeutet Rutil-, 8,4 Flußspattyp. M bedeutet Molekelgitter, S eine noch zu beschreibende Gitterform. Cu_2O und Ag_2O kristallisieren im Cuprittyp (4,2). Hier kristallisieren auch viele Komplexverbindungen in Koordinationsgittern, wir geben sie in Tabelle 9 an:

Tabelle 9.

	Cl_2	Br_2	S_2	$(BrO_3)_2$	$(NO_3)_2$		$SiCl_6$	$SnCl_6$	$PtCl_6$	$PtBr_6$
$Ni(NH_3)_6$	8,4	8,4	8,4		8,4	K_2		8,4	8,4	
$Co(NH_3)_6$	8,4					Rb_2				8,4
$Zn(H_2O)_6$				8,4		$(NH_4)_2$	8,4	8,4	8,4	

Andere Komplexverbindungen zeigen abweichende Typen, z. B. den $Ca(NO_3)_2$-Typ. $Mg(OH)_2$ und $Mn(OH)_2$ kristallisieren im Bruzittyp, der dem CdJ_2-Typ ähnlich ist (S).

Besteht nun zwischen der Verschiedenheit der Gittertypen, wie sie die Tabellen 7 bis 9 zeigen, und der Verschiedenheit der Abstoßungsgesetze ein Zusammenhang? Wir stellen die Abstoßung durch das einfache Gesetz b/r^n dar; wir sind uns jedoch bewußt, daß das wirkliche Gesetz sicher nicht diese einfache Form hat[2]); das empirische Material

[1]) Nach P. P. Ewald und W. H. u. W. L. Bragg, l. c.; MgF_2, ZrO_2, ThO_2, PbO_2, UO_2, ZrS_2, $ZrSe_2$ nach A. E. v. Arkel, Physica **4**, 286, 1924; **5**, 162, 1925.

[2]) Dies zeigt z. B. J. C. Slater (Phys. Rev. **23**, 488, 1924) an der Druckabhängigkeit der Kompressibilität.

reicht aber nicht aus zur Aufstellung eines Gesetzes mit mehr Konstanten. Nehmen wir es also in Ermanglung eines besseren als gültig an, so gestattet die Kenntnis der Kompressibilität eines Salzes die Bestimmung von n[1]). Für die Kompressibilität der Alkalihaloide geben Madelung und Fuchs[2]), sowie Richards, Jones und Saerens[3]) Werte an, aus denen folgende Exponenten n folgen.

Tabelle 10.

	F	Cl	Br	J
Li		6,3	6,1	6,1
Na		7,8	8,4	8,2
K		8,8	9,7	9,3
Rb		8,4	8,7	11,0
Cs		10,2	10,3	10,0
Ag		13	13	

Slater[4]) gibt Messungen der Kompressibilität bei zwei Temperaturen an (30 und 70° C); er extrapoliert daraus linear auf den absoluten Nullpunkt und erhält folgende Exponenten.

Tabelle 11.

	F	Cl	Br	J
Li	5,9	8,0	8,7	
Na		9,1	9,5	
K	7,9	9,7	10,0	10,5
Rb			10,0	11,0
Cs				

Da die Abhängigkeit der Kompressibilität von der Temperatur nicht auf einfache Weise anzugeben ist, ist es nicht sicher, ob diese Zahlen besser sind als die in Tabelle 10 stehenden. Jedenfals folgt, daß die Exponenten in der Nähe von 9 liegen und im großen und ganzen mit zunehmender Größe der Ionen zunehmen. Außer den der Alkalihaloide und der Silbersalze sind noch wenige Kompressibilitäten bekannt; bei TlCl folgt $n = 10$, bei MgO folgt $n = 4{,}1$, bei Zinkblende $n = 5{,}1$ und bei CaF_2 folgt $n = 7{,}5$. Einen Anhalt für die Größe des Abstoßungsexponenten erhält man auch durch Vergleich der gerechneten

[1]) M. Born und A. Landé, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 210, 1918.
[2]) E. Madelung und R. Fuchs, Ann. d. Phys. **65**, 289, 1921.
[3]) T. W. Richards und G. Jones, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 158, 1909; T. W. Richards und E. P. R. Saerens, ebenda **46**, 934, 1924.
[4]) J. C. Slater, l. c.

Gitterenergien mit den aus thermischen Daten durch Kreisprozesse geschlossenen. Bei den Alkalihaloiden führt diese Methode auf Werte zwischen 8 (Na-Salze) und 13 (Cs-Salze); bei den Oxyden der Erdalkalien (wenn man die Zerlegungsarbeit von O_2 mit Hilfe des bei MgO bekannten n schließt) erhält man ungefähr $n = 4$, bei CaS folgt $n = 3{,}4$, bei den Seleniden ungefähr $n = 3$.

Bei den geringen Unterschieden, die überhaupt die Energien der verschiedenen Gitter zeigen, können wir eine im einzelnen geltende Beziehung zwischen n und dem Gittertyp nicht erwarten. Wir sehen jedoch, daß der Wechsel von NaCl- und CsCl-Typ (6 und 8) bei den Alkalihaloiden und den Erdalkalioxyden, -sulfiden usw. qualitativ mit unseren Überlegungen übereinstimmt, indem der NaCl-Typ der häufigste ist und der CsCl-Typ nur dort vorkommt, wo auch n am größten ist. Bei den Silbersalzen haben wir jedoch Steinsalz- und (bei AgJ) sogar Wurtzittyp trotz des großen n. Der ZnS-Typ kommt nur bei Verbindungen mit nicht edelgasähnlichen Ionen vor.

Entsprechend der theoretischen Tatsache, daß der CaF_2-Typ bei XY_2 schon bei kleineren Exponenten (~ 6) als der CsCl-Typ bei XY stabil wird, finden wir bei den Fluoriden der Erdalkalien und den Oxyden der vierwertigen Elemente mit edelgasähnlichen Ionen den CaF_2-Typ vorherschend, nur bei kleinen Ionen (MgF_2 und TiO_2) tritt der Rutiltyp auf. Die Verbindungen mit den nicht edelgasähnlichen Ionen $Ge^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ geben auch hier den Typ, der dem kleineren n entspricht. Auf die mit M und S bezeichneten Typen gehen wir nachher ein.

Theoretisch würde man besonders hohe Abstoßungsexponenten erwarten, wenn beide Ionen einander gleich sind. Vielleicht hängt damit die eigenartige Verteilung des CsCl-Typs zusammen, der bei RbF, CsCl, CsBr, CsJ, nicht aber bei CsF auftritt. Mit unserer Kenntnis von den Ionengrößen ist die Annahme verträglich, daß $Rb^{\cdot}$ und F', $Cs^{\cdot}$ und Cl' ungefähr gleich groß sind, $Cs^{\cdot}$ aber schon größer als F' ist. Bei den Erdalkaliverbindungen erreicht das Kation nie die Größe des Anions.

Von Stoffen mit komplizierteren chemischen Formeln sind wenig Gitterstrukturen bekannt. Die bei W. H. Bragg und W. L. Bragg[1]) beschriebene Struktur des Korunds (Al_2O_3) ist eine genäherte Vereinigung der 4er- und 6er-Umgebung, die streng nicht möglich ist. Was die Verbindungen XY_m angeht, so haben wir oben gesehen, daß mit zunehmendem m der Unterschied der Energien der Koordinationsgitter und der

[1]) l. c. S. 180.

freien Molekel immer kleiner wird. Die Energie des Molekelgitters (pro Molekel gerechnet) ist dem absoluten Betrag nach ein wenig größer als die der freien Molekel. Es ist also durchaus möglich, daß von einem gewissen m ab das Molekelgitter der Verbindung XY_m stabiler wird als das Koordinationsgitter. Daß tatsächlich in der Reihe der Verbindungen XY_m ein Wechsel zwischen Ionen- und Molekelgitter stattfindet, hat W. Kossel[1]) an der Flüchtigkeit dieser Stoffe gezeigt. Die durch die Trennungslinie des Schemas

LiF	BeF_2	BF_3	CF_4		
NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
KF	CaF_2	ScF_3	TiF_4	VF_5	

angedeutete sprunghafte Zunahme der Flüchtigkeit deutet Kossel als Übergang vom Ionengitter zum Molekelgitter.

II. Polarisierbarkeit der Ionen und Gittertyp.

Wir haben bisher die Polarisierbarkeit der Ionen als unwesentlich klein vorausgesetzt. Wir wollen die Voraussetzung jetzt beseitigen und die Polarisierbarkeit durch die oben eingeführte Konstante α berücksichtigen. An den Energien der oben angegebenen Koordinationsgitter ändert sich dadurch nichts; denn die Ionen dieser Gitter sind so symmetrisch von Ladungen umgeben, daß in ihnen kein Dipol induziert wird.

Aber genau wie bei den Molekeln die symmetrische Form bei hinreichend großem α instabil werden kann, so wird hier das Koordinationsgitter bei größerem α instabil. G. Heckmann[2]) hat zwar gezeigt, daß man unter Benutzung der α-Werte, die den Ionen im freien Zustand zukommen, zu falschen Ergebnissen für die Reststrahlfrequenzen kommt und daß der Einfluß der Polarisierbarkeit im Gitter kleiner ist. An dem qualitativen Einfluß von α auf das Gitter ändert das jedoch nichts.

Denken wir uns eine polarisierbare Partikel eines Koordinationsgitters beweglich, so können wir ihre Energie als Funktion der Koordinaten in der Form

$$U = U_0 + U_e + U_a + U_p$$

schreiben. U_0 ist die Energie in der Gleichgewichtslage, U_e die bei einer Verrückung von den elektrostatischen Kräften herrührende Abweichung

[1]) W. Kossel, ZS. f. Phys. **1**, 395, 1920.
[2]) G. Heckmann, ZS. f. Krist. **61**, 250, 1925; ZS. f. Phys. **31**, 219, 1925.

von U_0. Da in unserem Falle[1]) $\Delta U_s = 0$ ist, beginnt die Entwicklung von U_s nach den Koordinaten erst mit höheren als quadratischen Gliedern. U_a rührt von der Abstoßung b/r^n her und beginnt mit quadratischen Gliedern, die quadratische Form ist positiv definit. U_p rührt von der Polarisierbarkeit her, in erster Näherung geht es linear mit α und quadratisch in den Koordinaten; man sieht auch leicht ein, daß bei einer Verrückung, die ja zu einer unsymmetrischen Lage des Ions führt, U_p negativ wird. U erhält also die Form (ξ ist Verrückung; Glieder mit η^2, ζ^2, $\xi\eta$, $\eta\zeta$, $\zeta\xi$ sind zu ergänzen):

$$U = U_0 + \xi^2 (A - B\alpha) + \cdots;$$

bei hinreichend großem α wird also die Gleichgewichtslage des Ions, die bei $\alpha = 0$ stabil war, instabil[2]).

Aus dieser Überlegung sehen wir, daß für **größere Werte von** α (aus Dimensionsgründen kommt es auf a/r^3 an, wo r irgend eine Länge ist) **das Koordinationsgitter nicht die stabile Gitterform** ist. Die allgemeine Untersuchung der Gleichgewichtslage ist mathematisch wohl kaum durchführbar. Die Natur zeigt uns aber zwei Typen, von denen wir einsehen können, daß sie bei großem α stabiler sind als Koordinationsgitter.

Die erste solche Form ist das **Molekelgitter**. Für unsere Betrachtung der Ionengitter kommt nur das Gitter in Frage, das aus polaren Molekeln besteht. Den größten Anteil der Energie eines solchen Gitters bildet die Energie der Molekeln selbst; die Energie des Zusammenhanges der Molekeln im Gitter ist gering (alle Molekelgitter haben kleine Sublimationswärmen). Um Molekelgitter und Koordinationsgitter zu vergleichen, genügt es also, Molekel und Koordinationsgitter zu betrachten. Die Energie einer Molekel vom Typus XY, bei der ein Ion die Polarisierbarkeit α, das andere keine merkliche Polarisierbarkeit hat, ist

$$U = -\frac{Z^2 e^2}{r} + \frac{b e^2}{r^n} - \frac{\alpha Z^2 e^2}{2 r^4}.$$

Nach teilweiser Elimination von r erhalten wir für kleine α

$$U = -e^2 \sqrt[n-1]{\frac{Z^{2n}}{r b}} \left(1 - \frac{1}{n} + \frac{\alpha}{2 r^3}\right).$$

---

[1]) Denkt man sich jedoch die Gesamtheit der Ionen einer Art gegen die Gesamtheit der Ionen der anderen Art verschoben, so wird ΔU_s nicht 0.

[2]) Eine Berechnung der Grenze für α, bei der das Gitter instabil wird, liefert für die einzelnen Salze Werte, die nicht viel größer sind als die wirklichen. Dies entspricht dem oben erwähnten Ergebnis von **Heckmann**.

Die Energie des Koordinationsgitters pro Molekel ist dagegen

$$U = -e^2 \sqrt[n-1]{\frac{Z^{2n}}{r\,b}}\left(1-\frac{1}{n_y}\right)\sqrt[n-1]{\frac{A^n}{B}}.$$

Fig. 4 gibt beide als Funktion von a/r^3 an (für $n = 9$).

Eine andere hierher gehörige Form scheinen der CdJ_2-Typ und ähnliche Typen zu liefern. Wir wollen sie „Schichtengitter" nennen. Eine Ebene wird in regelmäßiger Anordnung (bei CdJ_2 in trigonaler) von Ionen der einen Art erfüllt, und zwar von den weniger polarisier-

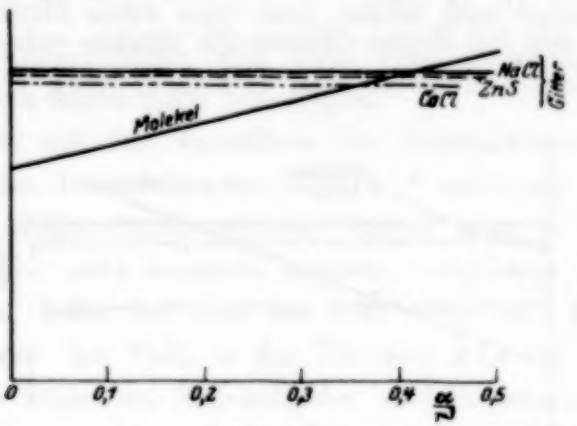


Fig. 4.

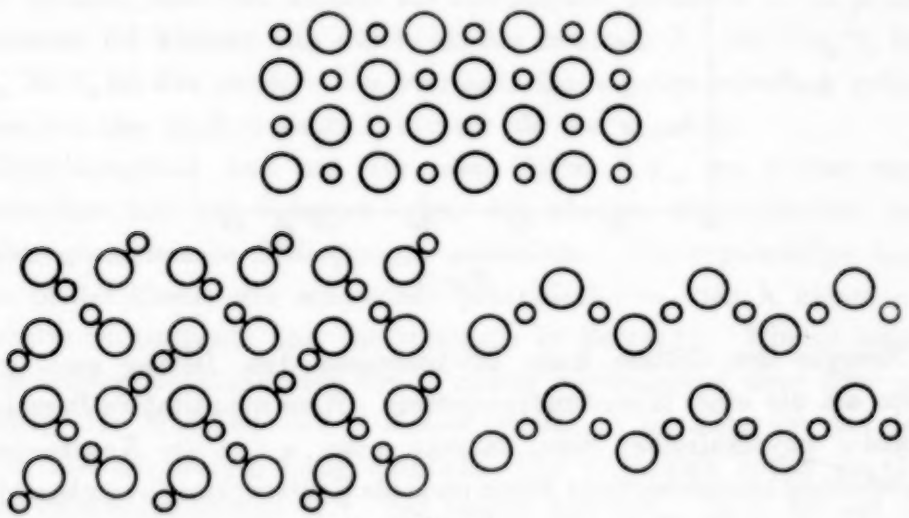


Fig. 5.

baren. Über und unter dieser Ebene sitzen wieder in regelmäßiger Anordnung die Ionen der stärker polarisierbaren Art (J bei CdJ_2). Diese Schicht von drei Ebenen wiederholt sich dann in regelmäßigen Abständen. Zur Erläuterung des Prinzips möge Fig. 5 dienen, die das zweidimensionale Analogon zu einem Koordinationsgitter, einem Molekelgitter und

einem Schichtengitter angibt. Im Schichtengitter kristallisieren CdJ_2, ZrS_2 und $ZrSe_2$, und zwar alle im CdJ_2-Typ [1]; mit orthohexagonalen Achsen sind die Koordinaten der Ionen

$$Cd\ (0\ 0\ 0), \qquad J\begin{pmatrix} 1/3 & 2/3 & u \\ 2/3 & 1/3 & -u \end{pmatrix}.$$

Ferner bildet MoS_2 ein Schichtengitter, mit orthohexagonalen Achsen sind die Koordinaten [2]

$$Mo\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 2/3 & 1/3 & 1/2 \end{pmatrix} \qquad S\begin{pmatrix} 2/3 & 1/3 & \pm u \\ 0 & 0 & 1/2 \pm u \end{pmatrix}.$$

Man sieht, wie bei diesen Gittern die stärker polarisierbaren (negativen) Ionen einseitig umgeben sind und daher stark polarisiert werden.

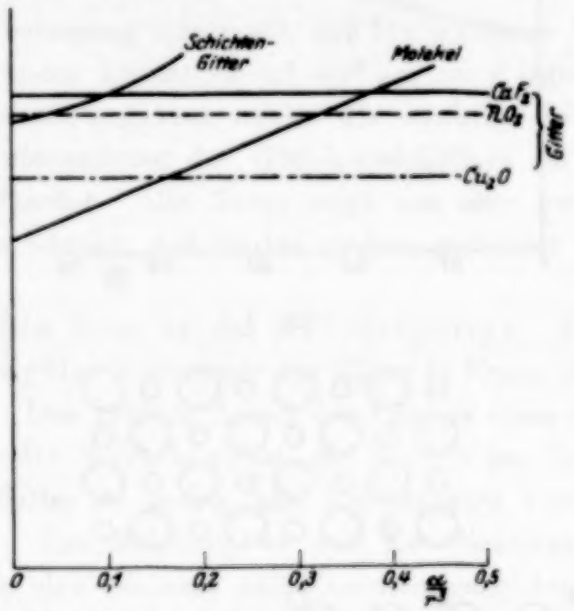


Fig. 6.

Die Energie des Gitters kann infolgedessen dem Betrag nach größer werden als die eines Koordinationsgitters. Eine quantitative Berechnung hat wenig physikalischen Sinn, da man außer α und der Konstanten für die Abstoßung ungleichartiger Ionen noch die Kraftwirkung zwischen gleichartigen Ionen zur Verfügung hat. Zur Erläuterung des Gedankens habe ich jedoch die Berechnung des CdJ_2-Typs im Grenzfall großer Exponenten der nichtcoulombschen Glieder durchgeführt. Fig. 6 gibt den absoluten Betrag der Energie als Funktion von α/r^3 (r ist Abstand benachbarter

[1] Nach P. P. Ewald, l. c.; A. E. v. Arkel, Physica 4, 286, 1924.
[2] Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn R. G. Dickinson.

ungleichartiger Ionen). Zum Vergleich sind die Energien der Molekel und der Koordinationsgitter vom Typus XY_2 mit eingezeichnet. Bei der Energie der Molekel ist nur die Polarisierbarkeit von Y berücksichtigt.

Unsere Überlegungen zeigen, daß für geringe Werte der Polarisierbarkeit beider Ionen das Koordinationsgitter stabiler ist als Molekelgitter und Schichtengitter, daß aber für größere Werte der Polarisierbarkeit eines Ions das Schichtengitter und das Molekelgitter stabiler wird als das Koordinationsgitter. Zu einem Vergleich zwischen Schichtengitter und Molekelgitter reicht die Genauigkeit unserer Methode nicht aus; dazu müßte man einmal noch größere Werte von α berücksichtigen und dann beim Molekelgitter auch die Energie des Gitters selbst noch hinzufügen.

Da es immer auf das Verhältnis der Polarisierbarkeit α (die die Größenordnung des Ionenvolumens hat) zu r^3 ankommt, haben wir das Instabilwerden des Koordinationsgitters immer dann zu erwarten, wenn sich die Ionen sehr nahe kommen können, verglichen mit dem Ionenradius, also dann, wenn das eine Ion sehr klein ist. Das ist zunächst bei H-Verbindungen der Fall, in der Tat hat HCl ein Molekelgitter [1]). Auch die übrigen Fälle, wo Molekelgitter und Schichtengitter empirisch festgestellt sind, lassen sich einfach erklären. Bei CdJ_2 ist Cd zweifach positiv geladen, also viel kleiner als das negativ geladene J, da ja schon das neutrale Cd kleiner sein dürfte als des neutrale J. Bei CO_2 [2]), ZrS_2, $ZrSe_2$, MoS_2 ist das positive Ion vierfach, das negative zweifach geladen, das positive also auch wesentich kleiner als das negative.

Schichtengitter sind uns nur vom Typus XY_2, wo Y das stärker polarisierbare Ion ist, bekannt. Für die übrigen Möglichkeiten lassen sich aber geometrische Bedingungen aufstellen. Als regelmäßige Anordnungen in der Ebene des schwächer polarisierbaren Ions X kommen die hexagonale, tetragonale und die trigonale in Betracht. Nimmt man an, daß das stärker polarisierbare Ion Y immer abwechselnd über oder unter der Mitte der Maschen des X-Netzes steht, so ist dies nur bei tetragonalem und trigonalem Netze möglich. Der erste Fall liefert ein Gitter mit der Zusammensetzung XY, der zweite mit XY_2; X_2Y ist auf diese Weise nicht herstellbar.

---

[1]) Man schließt dies aus der (im Vergleich zu LiCl) geringen Dichte und der kleinen Sublimationswärme (großen Flüchtigkeit); vgl. A. Reis, ZS. f. Phys. **1**, 299, 1920; M. Born und H. Kornfeld, Phys. ZS. **24**, 121, 1923. Über die Gitterstruktur vgl. F. Simon und Cl. v. Simson, ZS. f. Phys. **21**, 168, 1924.

[2]) Struktur s. bei H. Mark und E. Pohland, ZS. f. Krist. **61**, 293, 1925.

Anhang I. Berechnung der Energie des Wurtzitgitters. Sind a und $a\sqrt{\frac{8}{3}}$ die Kanten der Gitterzelle, so läßt sich die Energie pro Molekel in der Form schreiben [1]):

$$U = \frac{Z^2 e^2}{a}(\mathsf{A} + \mathsf{B} - \Gamma - \Delta),$$

wo

$$\mathsf{A} = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}\left[\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{3}{8} l_3^2\right]}}{\left[\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{3}{8} l_3^2\right]} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}}$$
$$+ \sum_l \frac{1 - \Phi\left(\delta\sqrt{l_1^2 + l_2^2 - l_1 l_2 + \frac{8}{3} l_3^2}\right)}{\sqrt{l_1^2 + l_2^2 - l_1 l_2 + \frac{8}{3} l_3^2}} - \frac{\pi}{\delta^2\sqrt{2}},$$

$$\mathsf{B} = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}\left[\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{3}{8} l_3^2\right]}}{\left[\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{3}{8} l_3^2\right]} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{2}{3} l_1 + \frac{1}{3} l_2 + \frac{1}{2} l_3\right)}$$
$$+ \sum_l \frac{1 - \Phi\left(\delta\sqrt{(l_1 - \frac{2}{3})^2 + (l_2 - \frac{1}{3})^2 - (l_1 - \frac{2}{3})(l_2 - \frac{1}{3}) + \frac{8}{3}(l_3 - \frac{1}{2})^2}\right)}{\sqrt{(l_1 - \frac{2}{3})^2 + (l_2 - \frac{1}{3})^2 - (l_1 - \frac{2}{3})(l_2 - \frac{1}{3}) + \frac{8}{3}(l_3 - \frac{1}{2})^2}} - \frac{\pi}{\delta^2\sqrt{2}},$$

$$\Gamma = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}\left[\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{3}{8} l_3^2\right]}}{\left[\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{3}{8} l_3^2\right]} \cdot e^{2\pi i \frac{5}{8} l_3}$$
$$+ \sum_l \frac{1 - \Phi\left(\delta\sqrt{l_1^2 + l_2^2 - l_1 l_2 + \frac{8}{3}(l_3 - \frac{5}{8})^2}\right)}{\sqrt{l_1^2 + l_2^2 - l_1 l_2 + \frac{8}{3}(l_3 - \frac{5}{8})^2}} - \frac{\pi}{\delta^2\sqrt{2}},$$

$$\Delta = \frac{1}{\pi\sqrt{2}} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta_2}\left[\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{3}{8} l_3^2\right]}}{\left[\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{3}{8} l_3^2\right]} \cdot e^{2\pi i\left(\frac{2}{3} l_1 + \frac{1}{3} l_2 + \frac{1}{8} l_3\right)}$$
$$+ \sum_l \frac{1 - \Phi\left(\delta\sqrt{(l_1 - \frac{2}{3})^2 + (l_2 - \frac{1}{3})^2 - (l_1 - \frac{2}{3})(l_2 - \frac{1}{3}) + \frac{8}{3}(l_3 - \frac{1}{8})^2}\right)}{\sqrt{(l_1 - \frac{2}{3})^2 + (l_2 - \frac{1}{3})^2 - (l_1 - \frac{2}{3})(l_2 - \frac{1}{3}) + \frac{8}{3}(l_3 - \frac{1}{8})^2}} - \frac{\pi}{\delta^2\sqrt{2}}$$

ist; dabei bedeutet Φ die Gaußsche Fehlerfunktion und δ eine beliebige Zahl. Mit $\delta = 2$ und $\delta = \sqrt{\pi}$ erhält man [2]):

$\mathsf{A} =$	$-2{,}2387$	$-2{,}2369$
$\mathsf{B} =$	$-1{,}0035$	$-1{,}0035$
$\Gamma =$	$-0{,}7252$	$-0{,}7267$
$\Delta =$	$0{,}1642$	$0{,}1637$

und daraus:

$$U = -\frac{Z^2 e^2}{a} \cdot (2{,}679 \pm 0{,}004).$$

[1]) Nach Ewalds Methode, vgl. M. Born, Encykl. d. math. Wiss. 5, 25, § 37.

[2]) Für Unterstützuug bei der Rechnung danke ich Herrn H. Bieber.

Bezeichnet man den Abstand zweier Nachbarn mit r, so folgt:

$$U = -\frac{Z^2 e^2}{r}(1{,}641 \pm 0{,}003),$$

während beim Zinkblendetyp

$$U = -\frac{Z^2 e^2}{r} \cdot 1{,}639$$

ist. Die Genauigkeit der Rechnung reicht also nicht aus, zu entscheiden, welches der beiden Gitter den größeren Faktor hat.

Anhang II. Die Energie der nichtcoulombschen Kräfte beim Rutilgitter. Wir machen die Annahme, daß der Parameter der Gleichgewichtslage des Rutilgitters nicht merklich von den nichtcoulombschen Kräften abhängt. Dann können wir den von Bollnow für $n = \infty$ berechneten Wert [1]) benutzen.

Die Koordinaten der Gitterpartikel sind

$$\mathrm{Ti}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad \mathrm{O}\begin{pmatrix} \gamma & \gamma & 0 \\ 1-\gamma & 1-\gamma & 0 \\ \frac{1}{2}-\gamma & \frac{1}{2}+\gamma & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}+\gamma & \frac{1}{2}-\gamma & \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

und es wird $\gamma = 0{,}315$; bei Annahme gleicher Abstände benachbarter Ti und O wird dann das Achsenverhältnis der tetraedrischen Zelle

$$\beta = \frac{b}{a} = 0{,}720.$$

Das Potential der O-Ionen auf ein Ti-Ion setzen wir $\frac{Z^2 e^2}{r} \cdot T'$, wo r der Abstand der Nachbarn und

$$T' = 4\left(\frac{r}{a}\right)^n \Big[\sum_l \frac{1}{\sqrt{(l_1+\gamma)^2 + (l_2+\gamma^2) + \beta^2 l_3^2}^n} + \sum_l \frac{1}{\sqrt{(l_1+\tfrac{1}{2}+\gamma)^2 + (l_2+\tfrac{1}{2}-\gamma)^2 + \beta^2 (l_3+\tfrac{1}{2})^2}^n} \Big]$$

ist. Das Potential der Ti-Ionen auf ein Ti-Ion setzen wir $\frac{Z^2 e^2}{r} T''$, wo

$$T'' = 4\left(\frac{r}{a}\right)^n \Big[\sum_l{}' \frac{1}{\sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 l_3^2}^n} + \sum_l \frac{1}{\sqrt{(l_1+\tfrac{1}{2})^2 + (l_2+\tfrac{1}{2})^2 + \beta^2 (l_3+\tfrac{1}{2})^2}^n} \Big]$$

[1]) O. F. Bollnow, l. c.

ist. Das Potential der O-Ionen auf ein O-Ion setzen wir $\frac{Z^2 e^2}{r} T'''$, wo

$$T''' = \left(\frac{r}{a}\right)^n \Big[\sum_l{}' \frac{1}{\sqrt{l_1^2 + l_2^2 + \beta^2 l_3^2}^n} + \sum_l \frac{1}{\sqrt{(l_1 - 2\gamma)^2 + (l_2 - 2\gamma)^2 + \beta^2 l_3^2}^n} + \sum_l \frac{2}{\sqrt{(l_1 + \frac{1}{2})^2 + (l_2 + \frac{1}{2} - 2\gamma)^2 + \beta^2 (l_3 + \frac{1}{2})^2}^n} \Big].$$

Die Ergebnisse [1]) stehen in Tabelle 5; bei der Berechnung wurden die Summen $\sum_l \frac{1}{R^n}$ durch

$$\sum_{R < \sqrt{10}} \frac{1}{R^n} + \frac{1}{\beta} \int_{\sqrt{10}}^{\infty} \frac{4\pi R^2 dR}{R^n}$$

ersetzt.

Anhang III. Berechnung der Energie eines Gitters vom CdJ_2-Typ. Wir führen einige Vereinfachungen ein. Bei der nichtcoulombschen Wirkung zwischen den Ionen betrachten wir den Grenzfall großer n. Dann ist der Abstand zweier benachbarter ungleichartiger Ionen eine feste (nur durch die Natur der Ionen gegebene) Größe r und der Abstand benachbarter J-Ionen hat eine feste untere Grenze d. Wir setzen letztere gleich dem empirischen Werte dieses Abstandes beim CdJ_2, also gleich $d = 1{,}41 \cdot r$. Das Gitter hat dann noch zwei Parameter, das Kantenverhältnis $\beta = \frac{b}{a}$ der Zelle und die dritte Koordinate $\gamma = \frac{c}{b}$ des J-Ions. Beim Gitter des CdS_2 ist in Wirklichkeit $\beta = 1{,}612$; $\gamma = \frac{1}{4}$. Wir bestimmen zunächst die Gitterenergie ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit für einige Werte von β und γ. Vom Einfluß der Polarisierbarkeit berücksichtigen wir nur die Wirkung der drei benachbarten Cd-Ionen auf ein J-Ion; das dadurch entstehende Energieglied berechnen wir für einige Werte von α und bestimmen dann für diese α-Werte das Minimum der Gesamtenergie. Die Polarisierbarkeit des Cd-Ions hat wegen der symmetrischen Umgebung keinen Einfluß auf die Energie.

Die elektrostatische Energie wird

$$U = \frac{e^2 Z^2}{a} (3\,\mathsf{A} + \mathsf{B} - 4\,\Gamma),$$

[1]) Die Berechnung führte Herr H. Bieber aus.

wo

$$\mathsf{A} = \frac{2}{\pi\beta\sqrt{3}} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}\left[\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{1}{\beta^2} l_3^2\right]}}{\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{1}{\beta^2} l_3^2} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}}$$

$$+ \sum_l \frac{1 - \Phi\left(\delta\sqrt{l_1^2 + l_2^2 - l_1 l_2 + \beta^2 l_3^2}\right)}{\sqrt{l_1^2 + l_2^2 - l_1 l_2 + \beta^2 l_3^2}} \frac{2\pi}{\beta\delta^2\sqrt{3}},$$

$$\mathsf{B} = \frac{2}{\pi\beta\sqrt{3}} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}\left[\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{1}{\beta^2} l_3^2\right]}}{\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{1}{\beta^2} l_3^2} e^{2\pi i\left(\frac{1}{3} l_1 + \frac{2}{3} l_2 + 2\gamma l_3\right)}$$

$$+ \sum \frac{1 - \Phi\left(\delta\sqrt{(l_1 - \frac{1}{3})^2 + (l_2 - \frac{2}{3})^2 - (l_1 - \frac{1}{3})(l_2 - \frac{2}{3}) + \beta^2 (l_3 - 2\gamma)^2}\right)}{\sqrt{(l_1 - \frac{1}{3})^2 + (l_2 - \frac{2}{3})^2 - (l_1 - \frac{1}{3})(l_2 - \frac{2}{3}) + \beta^2 (l_3 - 2\gamma)^2}} - \frac{2\pi}{\beta\delta^2\sqrt{3}},$$

$$\Gamma = \frac{2}{\pi\beta\sqrt{3}} \sum_l{}' \frac{e^{-\frac{\pi^2}{\delta^2}\left[\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{1}{\beta^2} l_3^2\right]}}{\frac{4}{3}(l_1^2 + l_2^2 + l_1 l_2) + \frac{1}{\beta^2} l_3^2} e^{2\pi i\left(\frac{1}{3} l_1 + \frac{2}{3} l_2 + \gamma l_3\right)}$$

$$+ \sum \frac{1 - \Phi\left(\delta\sqrt{(l_1 - \frac{1}{3})^2 + (l_2 - \frac{2}{3})^2 - (l_1 - \frac{1}{3})(l_2 - \frac{2}{3}) + \beta^2 (l_3 - \gamma)^2}\right)}{\sqrt{(l_1 - \frac{1}{3})^2 + (l_2 - \frac{2}{3})^2 - (l_1 - \frac{1}{3})(l_2 - \frac{2}{3}) + \beta^2 (l_3 - \gamma)^2}} \frac{2\pi}{\beta\delta^2\sqrt{3}}$$

ist. Die Rechnung liefertdie in Tab. 12 angegebenen Werte für A, B und Γ.

Tabelle 12.

		$\beta = 0{,}815$	$\beta = 1{,}12$	$\beta = 1{,}61$	$\beta = 2{,}00$	$\beta = 4{,}00$
A		− 3,195	− 2,857	− 2,268	− 1,799	+ 0,627
B	$\gamma = 0$	− 0,570	− 0,188	+ 0,406	+ 0,880	+ 3,301
	$1/16$	− 0,605	− 0,285	+ 0,146	+ 0,443	+ 1,586
	$1/8$	− 0,673	− 0,492	− 0,385	− 0,374	− 0,608
	$1/4$	− 0,775	− 0,772	− 0,990	− 1,213	− 2,421
Γ	$\gamma = 0$	− 0,570	− 0,188	+ 0,406	+ 0,880	+ 3,301
	$1/16$	− 0,584	− 0,213	+ 0,338	+ 0,758	+ 2,727
	$1/8$	− 0,605	− 0,285	+ 0,146	+ 0,443	+ 1,586
	$1/4$	− 0,673	− 0,492	− 0,385	− 0,374	− 0,608

Schreiben wir die Energie in der Form:

$$U_0 = -\frac{e^2 Z^2}{r} \cdot A_0,$$

so erhalten wir für A_0 folgende Werte:

Tabelle 13.

	0,815	1,12	1,61	2,00	4,00
0	4,55	4,63	4,64	4,64	4,64
$1/16$	(4,53)	4,65	4,68	4,72	4,68
$1/8$	(4,58)	4,72	4,74	4,73	3,87
$1/4$	(4,68)	(4,73)	4,71	3,90	− 2,06

Bei den eingeklammerten Werten widersprechen die Parameter der Bedingung $d \geqq 1{,}41\, r$; diese lautet nämlich für $\gamma = 0$: $\beta \geqq 0{,}815$, für $\gamma = \frac{1}{8}$: $\beta \geqq 1{,}12$ und für $\gamma = \frac{1}{4}$: $\beta \geqq 1{,}612$. Wie zu erwarten, ist A etwas kleiner als beim Rutilgitter ($A = 4{,}82$), das ja dieselben Nachbarnzahlen (6,3) hat.

Die Zusatzenergie infolge der Polarisierbarkeit α wird

$$U_p = -\frac{Z^2 e^2}{r} \cdot \frac{\alpha}{r^3} \cdot P,$$

wo

$$P = 6\left(3 - \frac{s^2}{r^3}\right)$$

ist [1]). Tabelle 14 gibt die Werte von P.

Tabelle 14.

	0,815	1,12	1,61	2,00	4,00
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1/16	0,16	0,26	0,50	0,81	2.9
1/8	0,57	1,00	2,0	2,9	7,7
1/4	2,0	3,4	5,9	7,7	13,5

Daraus folgt leicht die Gesamtenergie

$$U = U_0 + U_p = -\frac{e^2 Z^2}{r} A$$

als Funktion von α/r^3, β und γ. Tabelle 15 gibt die Werte von A (für $\alpha = 0$, s. Tabelle 13).

Tabelle 15.

		0,815	1,12	1,61	2,00	4,00
$\frac{\alpha}{r^3} = 0{,}05$	0	4,55	4,63	4,64	4,64	4,64
	1/16	(4,54)	4,66	4,70	4,76	4,82
	1/8	(4,61)	4,77	4,84	4,87	4,25
	1/4	(4,78)	(4,90)	4,71	4,28	—
$\frac{\alpha}{r^3} = 0{,}1$	0	4,55	4,63	4,64	4,64	4,64
	1/16	(4,55)	4,60	4,73	4,80	4,97
	1/8	(4,64)	4,82	4.94	5,01	4,64
	1/4	(4,88)	(5,07)	5,00	4,67	—
$\frac{\alpha}{r^3} = 0{,}15$	0	4,55	4,63	4,64	4.64	4,64
	1/16	(4.55)	4,69	4.75	4.84	5 01
	1/8	(4.66)	4,87	5,04	5,16	5,03
	1/4	(4,98)	(5,24)	5,30	5,06	—
$\frac{\alpha}{r^3} = 0{,}2$	0	4,55	4,63	4,64	4 64	4,64
	1/16	(4,56)	4,70	4,78	4.88	5,26
	1/8	(4,69)	4,92	5,14	5,31	5,41
	1/4	(5.08)	(5,41)	5,59	5,44	—

[1]) Die Formel entspricht der für Molekeln vom NH_3-Typ. Vgl. Gleichung (13) bei F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81, 1925.

Für jedes $\frac{\alpha}{r^3}$ bestimmt nun der Maximalwert von A die Energie im Gleichgewichtszustand. Die graphisch ermittelten Werte von A gibt Tabelle 16.

Tabelle 16.

$\frac{\alpha}{r^3}$	A	$\frac{\alpha}{r^3}$	A
0,0	4,74	0,1	5,05
0,05	4,88	0,15	5,3

Zur Quantenmechanik.

Von **M. Born** und **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 27. September 1925.)

Die kürzlich von Heisenberg gegebenen Ansätze werden (zunächst für Systeme von einem Freiheitsgrad) zu einer systematischen Theorie der Quantenmechanik entwickelt. Das mathematische Hilfsmittel ist die Matrizenrechnung. Nachdem diese kurz dargestellt ist, werden die mechanischen Bewegungsgleichungen aus einem Variationsprinzip abgeleitet und der Beweis geführt, daß auf Grund der Heisenbergschen Quantenbedingung der Energiesatz und die Bohrsche Frequenzbedingung aus den mechanischen Gleichungen folgen. Am Beispiel des anharmonischen Oszillators wird die Frage der Eindeutigkeit der Lösung und die Bedeutung der Phasen in den Partialschwingungen erörtert. Den Schluß bildet ein Versuch, die Gesetze des elektromagnetischen Feldes der neuen Theorie einzufügen.

Einleitung. Die kürzlich von Heisenberg[1]) in dieser Zeitschrift mitgeteilten Ansätze zu einer neuen Kinematik und Mechanik, die den Grundforderungen der Quantentheorie entsprechen, scheinen uns von großer Tragweite zu sein. Sie bedeuten einen Versuch, den neuen Tatsachen — statt durch mehr oder weniger künstliche und gezwungene Anpassung der alten gewohnten Begriffe — durch die Schaffung eines neuen, wirklich angemessenen Begriffssystems gerecht zu werden. Heisenberg hat die physikalischen Gedanken, die ihn dabei geleitet haben, in so klarer Weise ausgesprochen, daß jede ergänzende Bemerkung überflüssig erscheint. Aber in formaler, mathematischer Hinsicht sind seine Betrachtungen, wie er selbst betont, erst im Anfangsstadium. Er hat seine Hypothesen nur an einfachen Beispielen erläutert und ist nicht zu einer allgemeinen Theorie vorgedrungen. Begünstigt durch den Umstand, daß wir seine Überlegungen schon in statu nascendi kennenlernen durften, haben wir uns nach Abschluß seiner Untersuchungen bemüht, den mathematisch-formalen Gehalt seiner Ansätze zu klären, und legen hier einige unserer Ergebnisse vor. Sie zeigen, daß es tatsächlich möglich ist, auf der von Heisenberg gegebenen Grundlage das Gebäude einer geschlossenen mathematischen Theorie der Quantenmechanik in merkwürdig enger Analogie zur klassischen Mechanik, doch unter Wahrung der für die Quantenerscheinungen kennzeichnenden Züge zu errichten.

Wir beschränken uns dabei zunächst mit Heisenberg auf Systeme von einem Freiheitsgrad, von denen wir annehmen, daß sie — klassisch gesprochen — periodisch sind. Die Verallgemeinerung der

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925.

mathematischen Theorie auf Systeme von beliebig vielen Freiheitsgraden sowie auf aperiodische Bewegungen wird uns in der Fortsetzung dieser Abhandlung beschäftigen. In wesentlicher Verallgemeinerung der Heisenbergschen Ansätze werden wir uns weder auf die Behandlung der nichtrelativistischen Mechanik, noch auf das Rechnen mit kartesischen Koordinaten beschränken. Die einzige Beschränkung, die wir uns hinsichtlich der Koordinaten auferlegen, liegt darin, daß sich unsere Betrachtungen auf Librationskoordinaten beziehen, die in der klassischen Theorie periodische Funktionen der Zeit sind. Allerdings scheint es in manchen Fällen naheliegend, andere Koordinaten zu benutzen, beispielsweise beim Rotator den Drehwinkel φ, der eine lineare Funktion der Zeit wird. So ist auch Heisenberg bei seiner Behandlung des Rotators vorgegangen; es muß jedoch dahingestellt bleiben, ob das dabei angewandte Verfahren vom Standpunkt einer folgerichtigen Quantenmechanik aus gerechtfertigt werden kann.

Die mathematische Grundlage der Heisenbergschen Betrachtung ist das Multiplikationsgesetz der quantentheoretischen Größen, das er durch eine geistreiche Korrespondenzbetrachtung erschlossen hat. Die Ausgestaltung seines Formalismus, die wir hier geben, beruht auf der Bemerkung, daß diese Regel nichts ist, als das den Mathematikern wohlbekannte Gesetz der Multiplikation von Matrizen. Das nach zwei Seiten unendliche, quadratische Schema (mit diskreten oder kontinuierlich laufenden Indizes), die sogenannte Matrix, ist der Repräsentant einer physikalischen Größe, die in der klassischen Theorie als Funktion der Zeit angegeben wird. Die mathematische Methode der neuen Quantenmechanik ist daher gekennzeichnet durch Benutzung einer Matrizenanalysis an Stelle der gewöhnlichen Zahlenanalysis.

Mit dieser Methode haben wir hier die einfachsten Fragen der Mechanik und Elektrodynamik anzufassen versucht. Ein durch Korrespondenzbetrachtungen nahegelegtes Variationsprinzip liefert für die allgemeinste Hamiltonsche Funktion Bewegungsgleichungen in engster Analogie zu den klassischen kanonischen Gleichungen. Die Quantenbedingung zusammengefaßt mit einer aus den Bewegungsgleichungen fließenden Relation erlaubt eine einfache Matrizenschreibweise. Mit ihrer Hilfe gelingt der Beweis der Allgemeingültigkeit des Energiesatzes und der Bohrschen Frequenzbedingung in dem von Heisenberg vermuteten Sinne, ein Beweis, den er auch für die einfachen, von ihm behandelten Beispiele nicht vollständig führen konnte. Auf eines dieser Beispiele kommen wir dann ausführlicher

zurück, um einen Anhalt zu gewinnen über die Rolle, die die Phasen der Partialschwingungen in der neuen Theorie spielen. Zum Schluß zeigen wir, daß auch die Grundgesetze des elektromagnetischen Feldes im Vakuum sich der neuen Methode zwangslos einfügen, und geben eine Begründung der von Heisenberg gemachten Annahme, daß die Quadrate der Beträge der Elemente der das elektrische Moment eines Atoms darstellenden Matrix ein Maß sind für die Übergangswahrscheinlichkeiten.

Kapitel I. Matrizenrechnung.

§ 1. Elementare Operationen. Funktionen. Wir rechnen mit quadratischen unendlichen Matrizen[1]), die wir hier mit fetten Buchstaben bezeichnen wollen, während schwache Buchstaben stets gewöhnliche Zahlen bedeuten sollen:

$$\mathfrak{a} = (a(n\,m)) = \begin{pmatrix} a(00) & a(01) & a(02)\ldots \\ a(10) & a(11) & a(12)\ldots \\ a(20) & a(21) & a(22) \\ \ldots & \ldots & \ldots \end{pmatrix}$$

Gleichheit zweier Matrizen bedeutet Gleichheit entsprechender Komponenten:

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{b} \text{ heißt } a(n\,m) = b(n\,m). \tag{1}$$

Addition wird definiert durch Addition entsprechender Komponenten

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{b} + \mathfrak{c} \quad \text{heißt} \quad a(n\,m) = b(n\,m) + c(n\,m). \tag{2}$$

Die Multiplikation wird definiert durch die aus der Determinantentheorie bekannte Regel „Zeilen mal Kolonnen“:

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{b}\mathfrak{c} \text{ heißt } a(n\,m) = \sum_{k=0}^{\infty} b(n\,k)\,c(k\,m). \tag{3}$$

Potenzen sind durch wiederholte Multiplikation zu definieren. Es gilt das assoziative Gesetz für die Multiplikation und das distributive für die Verbindung von Addition und Multiplikation:

$$(\mathfrak{a}\mathfrak{b})\mathfrak{c} = \mathfrak{a}(\mathfrak{b}\mathfrak{c}); \tag{4}$$

$$\mathfrak{a}(\mathfrak{b} + \mathfrak{c}) = \mathfrak{a}\mathfrak{b} + \mathfrak{a}\mathfrak{c}. \tag{5}$$

Dagegen gilt nicht das kommutative Gesetz für die Multiplikation: Die Gleichung $\mathfrak{a}\mathfrak{b} = \mathfrak{b}\mathfrak{a}$ ist nicht allgemein richtig. Wenn sie gilt,

[1]) Man findet Näheres über Matrizenrechnung etwa bei M. Böcher, Einführung in die höhere Algebra; aus dem Englischen von Hans Beck, Leipzig, Teubner, 1910, § 22 bis 25; ferner bei R. Courant und D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I. Berlin, Springer, 1924, 1. Kap.

werden $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{b}$ vertauschbar genannt. Die durch

$$\boldsymbol{1} = (\delta_{nm}), \qquad \begin{cases} \delta_{nm} = 0 & \text{für } n \neq m, \\ \delta_{nn} = 1 \end{cases} \tag{6}$$

definierte Einheitsmatrix hat die Eigenschaft

$$\boldsymbol{a}\boldsymbol{1} = \boldsymbol{1}\boldsymbol{a} = \boldsymbol{a}. \tag{6a}$$

Die zu $\boldsymbol{a}$ reziproke Matrix $\boldsymbol{a}^{-1}$ ist definiert durch[1])

$$\boldsymbol{a}^{-1}\boldsymbol{a} = \boldsymbol{a}\boldsymbol{a}^{-1} = \boldsymbol{1}. \tag{7}$$

Als „Mittelwert" einer Matrix $\boldsymbol{a}$ bezeichnen wir diejenige Matrix, deren Diagonalelemente mit denen von $\boldsymbol{a}$ übereinstimmen, während alle übrigen Elemente Null sind:

$$\overline{\boldsymbol{a}} = (\delta_{nm}\, a(nn)). \tag{8}$$

Die Summe dieser Diagonalelemente soll „Diagonalsumme der Matrix $\boldsymbol{a}$ heißen und mit $D(\boldsymbol{a})$ bezeichnet werden:

$$D(\boldsymbol{a}) = \sum_n a(nn). \tag{9}$$

Nach (3) beweist man leicht: Wenn die Diagonalsumme eines Produkts $\boldsymbol{y} = \boldsymbol{x}_1 \boldsymbol{x}_2 \cdots \boldsymbol{x}_m$ endlich ist, so bleibt sie unverändert bei zyklischer Vertauschung der Faktoren:

$$D(\boldsymbol{x}_1 \boldsymbol{x}_2 \cdots \boldsymbol{x}_m) = D(\boldsymbol{x}_r \boldsymbol{x}_{r+1} \cdots \boldsymbol{x}_m \boldsymbol{x}_1 \boldsymbol{x}_2 \cdots \boldsymbol{x}_{r-1}). \tag{10}$$

Es genügt offenbar, sich von der Richtigkeit des Satzes für zwei Faktoren zu überzeugen.

Sind die Komponenten der Matrizen $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}$ Funktionen eines Parameters t, so wird

$$\frac{d}{dt}\sum_k a(nk)\, b(km) = \sum_k \{\dot{a}(nk)\, b(km) + a(nk)\, \dot{b}(km)\}$$

oder nach der Definition (3):

$$\frac{d}{dt}(\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}) = \dot{\boldsymbol{a}}\boldsymbol{b} + \boldsymbol{a}\dot{\boldsymbol{b}}. \tag{11}$$

Wiederholte Anwendung von (11) gibt

$$\frac{d}{dt}(\boldsymbol{x}_1 \boldsymbol{x}_2 \cdots \boldsymbol{x}_n) = \dot{\boldsymbol{x}}_1 \boldsymbol{x}_2 \cdots \boldsymbol{x}_n + \boldsymbol{x}_1 \dot{\boldsymbol{x}}_2 \cdots \boldsymbol{x}_n + \cdots + \boldsymbol{x}_1 \boldsymbol{x}_2 \cdots \dot{\boldsymbol{x}}_n. \tag{11'}$$

Durch die Rechenprozesse (2), (3) können Funktionen von Matrizen definiert werden. Als allgemeinste Funktion $\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}_1 \boldsymbol{x}_2 \cdots \boldsymbol{x}_m)$ soll hier zunächst eine solche in Betracht gezogen werden, welche durch eine

[1]) Bekanntlich ist bei endlichen quadratischen Matrizen $\boldsymbol{a}^{-1}$ durch diese Definition stets eindeutig festgelegt, wenn die Determinante A von $\boldsymbol{a}$ von Null verschieden ist. Ist $A = 0$, so gibt es keine zu $\boldsymbol{a}$ reziproke Matrix.

Summe von endlich oder unendlich vielen Potenzprodukten in den Argumenten q_k mit Zahlen als Koeffizienten formal dargestellt werden kann. Es können dann auch durch Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} f_1(p_1, \cdots p_n;\ q_1, \cdots q_n) &= 0, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ f_n(p_1, \cdots p_n;\ q_1, \cdots q_n) &= 0 \end{aligned}\right| \qquad (12)$$

Funktionen $p_l(q_1, \cdots q_n)$ definiert werden. Um nämlich Funktionen p_l der oben beschriebenen Form zu erhalten, welche den Gleichungen (12) genügt, hat man nur die p_l als Reihen, die nach Potenzprodukten der q_k fortschreiten, anzusetzen und durch Einsetzen in (12) die Koffizienten der Reihe nach zu bestimmen. Man erkennt, daß sich stets ebenso viele Gleichungen wie Unbekannte ergeben. Die Anzahl der Gleichungen und Unbekannten ist freilich größer, als bei der Anwendung der Methode der unbestimmten Koeffizienten in der gewöhnlichen, mit kommutativer Multiplikation rechnenden Analysis. Man erhält in jeder der Gleichungen (12) nach Einsetzen der Reihen für die p_l und Zusammenfassung der zusammengehörigen Glieder außer einem Summanden $C' q_1 q_2$ auch einen Summanden $C'' q_2 q_1$ und hat sowohl C' als auch C'' (nicht nur $C' + C''$) zum Verschwinden zu bringen. Dafür treten jedoch auch in der Entwicklung eines jeden p_l zwei Glieder $q_1 q_2$ und $q_2 q_1$ mit zwei verfügbaren Koeffizienten auf.

§ 2. Symbolische Differentiation. Ein später viel benutzter Rechenprozeß, den wir hier näher betrachten wollen, soll als Differentiation einer Matrizenfunktion bezeichnet werden. Es ist jedoch zu beachten, daß dieser Prozeß nur in einigen Punkten ähnliche Eigenschaften besitzt, wie die Differentiation der gewöhnlichen Analysis. Zum Beispiel sind hier die Produktregel der Differentiation oder die Regel für die Differentiation einer Funktion von einer Funktion nicht mehr allgemein in Gültigkeit. Nur dann, wenn alle vorkommenden Matrizen miteinander vertauschbar sind, gelten für diese Differentiation alle Regeln der gewöhnlichen Analysis.

Es sei

$$y = \prod_{m=1}^{s} q_{l_m} = q_{l_1} q_{l_2} \cdots q_{l_s}. \qquad (13)$$

Wir definieren

$$\frac{\partial y}{\partial q_k} = \sum_{r=1}^{s} \delta_{l_r k} \prod_{m=r+1}^{s} q_{l_m} \prod_{m=1}^{m=r-1} q_{l_m}, \qquad \left|\begin{aligned} \delta_{jk} &= 0 \text{ für } j \neq k, \\ \delta_{kk} &= 1. \end{aligned}\right. \qquad (14)$$

In Worten lautet diese Regel: Man denke in dem gegebenen Produkt alle Faktoren einzeln angeschrieben (also z. B. nicht $q_1^3 q_2^2$, sondern

$x_1 x_1 x_1 x_2 x_2$): man greife irgend einen Faktor x_k heraus und bilde das Produkt aller ihm folgenden Faktoren und aller ihm voraufgehenden Faktoren (in dieser Reihenfolge). Die Summe aller so gebildeten Glieder ist der Differentialquotient des Produkts nach diesem x_k.

Einige Beispiele mögen das Verfahren erläutern:

$$y = x^n, \qquad \frac{dy}{dx} = n x^{n-1}$$

$$y = x_1^n x_2^m, \qquad \frac{\partial y}{\partial x_1} = x_1^{n-1} x_2^m + x_1^{n-2} x_2^m x_1 + \cdots + x_2^m x_1^{n-1},$$

$$y = x_1^2 x_2 x_1 x_3, \qquad \frac{\partial y}{\partial x_1} = x_1 x_2 x_1 x_3 + x_2 x_1 x_3 x_1 + x_3 x_1^2 x_2.$$

Fordern wir ferner

$$\frac{\partial (y_1 + y_2)}{\partial x_k} = \frac{\partial y_1}{\partial x_k} + \frac{\partial y_2}{\partial x_k}, \tag{15}$$

so ist die Ableitung $\frac{\partial y}{\partial x}$ für allgemeinste analytische Funktionen y definiert.

Mit diesen Definitionen und der der Diagonalsumme (9) gilt die Beziehung

$$\frac{\partial D(y)}{\partial x_k (n\,m)} = \frac{\partial y}{\partial x_k}(m\,n), \tag{16}$$

wobei rechts die $m\,n$-Komponente der Matrix $\frac{\partial y}{\partial x_k}$ steht. Diese Beziehung kann auch zur Definition der Ableitung $\frac{\partial y}{\partial x_k}$ benutzt werden. Zum Beweis von (16) genügt es offenbar, eine Funktion y der Form (13) zu betrachten. Nach (14) und (3) wird

$$\frac{\partial y}{\partial x_k}(m\,n) = \sum_{r=1}^{s} \delta_{l_r k} \sum_{\tau} \prod_{p=r+1}^{s} x_{l_p}(\tau_p \tau_{p+1}) \prod_{p=1}^{r-1} x_{l_p}(\tau_p \tau_{p+1}); \tag{17}$$

$$\tau_{r+1} = m, \qquad \tau_{s+1} = \tau_1, \qquad \tau_r = n.$$

Andererseits ist aus (3) und (9) zu entnehmen:

$$\frac{\partial D(y)}{\partial x_k (m\,n)} = \sum_{r=1}^{s} \delta_{l_r k} \sum_{\tau} \prod_{p=1}^{r-1} x_{l_p}(\tau_p \tau_{p+1}) \prod_{p=r+1}^{s} x_{l_p}(\tau_p \tau_{p+1}); \tag{17'}$$

$$\tau_1 = \tau_{s+1}, \qquad \tau_r = n, \qquad \tau_{r+1} = m.$$

Vergleich von (17) und (17') gibt (16).

Hervorgehoben sei gleich hier eine für später wichtige Tatsache, die aus der Definition (14) abzulesen ist: Die partiellen Ableitungen

eines Produkts sind invariant gegen zyklische Vertauschungen der Faktoren. Wegen (16) ist dieser Satz auch aus (10) zu folgern.

Zum Schluß dieser Vorbereitungen sollen den Funktionen $g(pq)$ von zwei Variablen noch einige Worte gewidmet werden. Für

$$y = p^s q^r \tag{18}$$

wird nach (14)

$$\frac{\partial y}{\partial p} = \sum_{l=0}^{s-1} p^{s-1-l} q^r p^l, \quad \frac{\partial y}{\partial q} = \sum_{j=0}^{r-1} q^{r-1-j} p^s q^j. \tag{18'}$$

Die allgemeinste zu betrachtende Funktion $g(pq)$ ist nach § 1 darzustellen durch ein lineares Aggregat von Gliedern

$$z = \prod_{j=1}^{k} (p^{s_j} q^{r_j}). \tag{19}$$

Mit der Abkürzung

$$P_l = \prod_{j=l+1}^{k} (p^{s_j} q^{r_j}) \prod_{j=1}^{l-1} (p^{s_j} q^{r_j}) \tag{20}$$

können die Ableitungen geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial z}{\partial p} &= \sum_{l=1}^{k} \sum_{m=0}^{s_l-1} p^{s_l-1-m} q^{r_l} P_l p^m, \\ \frac{\partial z}{\partial q} &= \sum_{l=1}^{k} \sum_{m=0}^{r_l-1} q^{r_l-1-m} P_l p^{s_l} q^m. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Aus diesen Gleichungen ist eine wichtige Folgerung zu ziehen. Wir betrachten die Matrizen

$$d_1 = q\frac{\partial z}{\partial q} - \frac{\partial z}{\partial q} q, \qquad d_2 = p\frac{\partial z}{\partial p} - \frac{\partial z}{\partial p} p. \tag{22}$$

Nach (21) wird

$$d_1 = \sum_{l=1}^{k} (q^{r_l} P_l p^{s_l} - P_l p^{s_l} q^{r_l}),$$

$$d_2 = \sum_{l=1}^{k} (p^{s_l} q^{r_l} P_l - q^{r_l} P_l p^{s_l}),$$

und daraus folgt

$$d_1 + d_2 = \sum_{l=1}^{k} (p^{s_l} q^{r_l} P_l - P_l p^{s_l} q^{r_l}).$$

Hier hebt sich immer das zweite Glied eines Terms gegen das erste des folgenden, und auch das erste und letzte Glied der ganzen Summe zerstören sich. Also wird

$$d_1 + d_2 = 0. \tag{23}$$

Diese Beziehung gilt wegen ihres linearen Charakters in z nicht nur für Ausdrücke z der Form (19), sondern zugleich auch für beliebige analytische Funktionen $g(pq)$[1]).

Zum Schluß dieser kurzen Darstellung der Matrizenanalysis wollen wir noch den Satz beweisen: Jede Matrizengleichung

$$F(x_1, x_2, \dots x_r) = 0$$

bleibt richtig, wenn man in allen Argumentmatrizen x_j ein und dieselbe Permutation aller Zeilen und Kolonnen vornimmt. Hierzu genügt es offenbar zu zeigen, daß für zwei Matrizen a, b, die durch diese Operation in a', b' übergehen, die Invarianzen

$$a' + b' = (a + b)', \qquad a' b' = (ab)'$$

gelten, wo die rechten Seiten diejenigen Matrizen bedeuten, die aus $a + b$ und ab durch jene Vertauschungen entstehen.

Wir führen diesen Beweis, indem wir die Operation des Permutierens durch Multiplikation mit einer geeigneten Matrix ersetzen[2]).

Eine Permutation schreiben wir

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 3 & \dots \\ k_0 & k_1 & k_2 & k_3 & \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n \\ k_n \end{pmatrix}.$$

Dieser ordnen wir die Permutationsmatrix

$$p = (p(nm)), \qquad p(nm) = \begin{cases} 1 \text{ für } m = k_n, \\ 0 \text{ sonst} \end{cases}$$

zu. Die zu p transponierte Matrix sei

$$\tilde{p} = (\tilde{p}(nm)), \qquad \tilde{p}(nm) = \begin{cases} 1 \text{ für } n = k_m, \\ 0 \text{ sonst.} \end{cases}$$

Durch Multiplikation beider folgt

$$p\tilde{p} = \left(\sum_k p(nk)\,\tilde{p}(km)\right) = (\delta_{nm}) = 1,$$

da beide Faktoren $p(nk)$ und $\tilde{p}(km)$ nur dann gleichzeitig von Null ver-

---

[1]) Allgemeiner wird für Funktionen von r Variabeln

$$\sum_r \left(x_r \frac{\partial g}{\partial x_r} - \frac{\partial g}{\partial x_r} x_r\right) = 0.$$

[2]) Dieses hier gewählte Beweisverfahren besitzt den Vorzug, daß es den engen Zusammenhang der Permutationen mit einer wichtigen Klasse allgemeiner Transformationen der Matrizen erkennen läßt. Die Richtigkeit des fraglichen Satzes kann jedoch auch unmittelbar aus der Bemerkung gefolgert werden, daß in den Definitionen der Gleichheit sowie der Addition und Multiplikation von Matrizen kein Gebrauch von Ordnungsbeziehungen zwischen den Zeilen bzw. Spalten gemacht wird.

schieden sind, wenn $k = k_n = k_m$, also $n = m$ ist. Mithin ist $\tilde{\mathfrak{p}}$ die Reziproke von $\mathfrak{p}$:

$$\tilde{\mathfrak{p}} = \mathfrak{p}^{-1}.$$

Sei nun $\mathfrak{a}$ eine beliebige Matrix, so ist

$$\mathfrak{p}\mathfrak{a} = \left(\sum_k p(nk)\,a(km)\right) = \left(a(k_n, m)\right)$$

eine Matrix, die aus $\mathfrak{a}$ durch die Permutation $\begin{pmatrix} n \\ k_n \end{pmatrix}$ der Zeilen entsteht. und ebenso ist

$$\mathfrak{a}\mathfrak{p}^{-1} = \left(\sum_k a(nk)\,\tilde{p}(km)\right) = \left(a(n, k_m)\right)$$

die durch Permutieren der Kolonnen entstehende Matrix. Ein und dieselbe Permutation auf Zeilen und Kolonnen angewandt, liefert also die Matrix

$$\mathfrak{a}' = \mathfrak{p}\mathfrak{a}\mathfrak{p}^{-1}.$$

Hieraus folgt ohne weiteres:

$$\mathfrak{a}' + \mathfrak{b}' = \mathfrak{p}(\mathfrak{a} + \mathfrak{b})\mathfrak{p}^{-1} = (\mathfrak{a} + \mathfrak{b})',$$
$$\mathfrak{a}'\mathfrak{b}' = \mathfrak{p}\mathfrak{a}\mathfrak{b}\mathfrak{p}^{-1} \quad = (\mathfrak{a}\mathfrak{b})',$$

womit unsere Behauptung bewiesen ist.

Man sieht also, daß durch Matrizengleichungen irgend eine Reihenfolge oder Rangordnung der Elemente niemals bestimmt werden kann.

Übrigens gilt offenbar der viel allgemeinere Satz, daß jede Matrizengleichung invariant ist gegen Transformationen der Form

$$\mathfrak{a}' = \mathfrak{b}\mathfrak{a}\mathfrak{b}^{-1},$$

wo $\mathfrak{b}$ eine beliebige Matrix bedeutet. Wir werden freilich später sehen. daß dies für Matrizen-Differentialgleichungen nicht mehr ohne weiteres richtig ist.

Kapitel II. Dynamik.

§ 3. Die Grundgesetze. Das dynamische System ist zu beschreiben durch die Koordinate $\mathfrak{q}$ und den Impuls $\mathfrak{p}$. Sie sollen als Matrizen

$$\mathfrak{q} = \left(q(nm)e^{2\pi i\nu(nm)t}\right),\ \mathfrak{p} = \left(p(nm)e^{2\pi i\nu(nm)t}\right) \tag{24}$$

angesetzt werden. Darin bedeuten die $\nu(nm)$ die quantentheoretischen Frequenzen, welche den Übergängen zwischen den Zuständen mit den Quantenzahlen n und m zugehören. Die Matrizen (24) sollen Hermitesche sein, d. h. bei Transposition der Matrizen soll jede Komponente in ihren konjugierten Wert übergehen, und zwar soll das für alle reellen t gelten. Wir haben also

$$q(nm)\,q(mn) = |q(nm)|^2 \tag{25}$$

und

$$\nu(nm) = -\nu(mn). \tag{26}$$

Ist q eine kartesische Koordinate, so ist die Größe (25) maßgebend für die Wahrscheinlichkeiten[1]) der Übergänge $n \rightleftarrows m$.

Wir wollen weiter fordern, daß

$$\nu(jk) + \nu(kl) + \nu(lj) = 0 \tag{27}$$

ist. Mit (26) zusammen kann das so ausgedrückt werden: Es gibt Größen W_n, so daß

$$h\nu(nm) = W_n - W_m \tag{28}$$

wird.

Daraus folgt, mit (2), (3), daß eine Funktion $g(pq)$ stets wieder die Form

$$g = \left(g(nm)\, e^{2\pi i \nu(nm)t}\right) \tag{29}$$

erhält, und zwar geht dabei die Matrix $(g(nm))$ durch eben denselben Prozeß aus den Matrizen $(q(nm))$, $(p(nm))$ hervor, durch den g aus q, p erhalten wurde. Wir können deshalb statt der von nun an aufzugebenden Darstellung (24) die kürzere Schreibweise

$$q = (q(nm)),\ p = (p(nm)) \tag{30}$$

wählen.

Als zeitliche Ableitung der Matrix $g = (g(nm))$ erhalten wir, indem wir uns noch einmal an (24) bzw. (29) erinnern, die Matrix

$$\dot{g} = 2\pi i\left(\nu(nm)\, g(nm)\right). \tag{31}$$

Wenn, wie wir annehmen wollen, $\nu(nm) \neq 0$ für $n \neq m$ ist, so bedeutet $\dot{g} = 0$, daß g eine Diagonalmatrix mit $g(nm) = \delta_{nm} g(nn)$ ist.

Eine Differentialgleichung $\dot{g} = a$ ist invariant gegen den Prozeß, bei dem Zeilen und Kolonnen aller Matrizen sowie die Zahlen W_n derselben Permutation unterworfen werden. Um dies einzusehen, betrachten wir die Diagonalmatrix

$$W = (\delta_{nm} W_n);$$

dann ist

$$Wg = \left(\sum_k \delta_{nk} W_n g(km)\right) = \left(W_n g(nm)\right),$$

$$gW = \left(\sum_k g(nk)\,\delta_{km} W_k\right) = \left(W_m g(nm)\right),$$

also nach (31)

$$\dot{g} = \frac{2\pi i}{h}\left((W_n - W_m)\, g(nm)\right) = \frac{2\pi i}{h}(Wg - gW).$$

Ist nun p eine Permutationsmatrix, so ist die Transformierte

$$W' = pWp^{-1} = (\delta_{n_k m} W_{n_k})$$

[1]) Siehe hierzu § 8.

die Diagonalmatrix mit den permutierten W_n in der Diagonale. Man hat daher

$$\mathfrak{p}\dot{\mathfrak{g}}\mathfrak{p}^{-1} = \frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{W}'\mathfrak{g}' - \mathfrak{g}'\mathfrak{W}') = \dot{\mathfrak{g}}',$$

wo $\mathfrak{g}' = \mathfrak{p}\mathfrak{g}\mathfrak{p}^{-1}$ ist und $\dot{\mathfrak{g}}'$ die nach der Regel (31) mit permutierten W_n gebildete zeitliche Ableitung von $\mathfrak{g}'$ bedeutet.

Die Zeilen und Kolonnen von $\dot{\mathfrak{g}}$ erleiden also dieselbe Permutation wie die von $\mathfrak{g}$, und daraus folgt unsere Behauptung.

Zu beachten ist, daß ein entsprechender Satz für beliebige Transformation der Form $\mathfrak{a}' = \mathfrak{b}\mathfrak{a}\mathfrak{b}^{-1}$ nicht gilt; denn bei solchen ist $\mathfrak{W}'$ nicht mehr Diagonalmatrix. Trotz dieser Schwierigkeit scheint uns ein genaues Studium dieser allgemeinen Transformationen unerläßlich, weil es Einblick in die tieferen Zusammenhänge der neuen Theorie verspricht; wir werden später darauf zurückkommen [1]).

Für den Fall einer Hamiltonschen Funktion der Gestalt

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + U(q)$$

werden wir mit Heisenberg annehmen, daß die Bewegungsgleichungen ebenso wie die klassischen lauten, so daß wir mit der Symbolik von § 2 schreiben können:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\mathfrak{q}} &= \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial \mathfrak{p}} = \frac{1}{m}\mathfrak{p}, \\ \dot{\mathfrak{p}} &= -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial \mathfrak{q}} = -\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial \mathfrak{q}}. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Es soll versucht werden, durch eine korrespondenzmäßige Betrachtung auch für den allgemeinen Fall einer beliebigen Hamiltonschen Funktion $\mathfrak{H}(\mathfrak{p}\mathfrak{q})$ zugehörige Bewegungsgleichungen zu bestimmen. Das ist erforderlich in Rücksicht auf die relativistische Mechanik und besonders auf die Behandlung der Bewegung von Elektronen unter Mitwirkung magnetischer Felder. Denn in letzterem Falle kann die Funktion $\mathfrak{H}$ bei kartesischen Koordinaten nicht mehr dargestellt werden als Summe zweier Funktionen, deren eine nur von den Impulsen und deren andere nur von den Koordinaten abhängt.

Klassisch sind die Bewegungsgleichungen abzuleiten aus dem Wirkungsprinzip

$$\int_{t_0}^{t_1} L\,dt = \int_{t_0}^{t_1} \{p\dot{q} - H(pq)\}\,dt = \text{Extremum}. \tag{33}$$

[1]) Vgl. die demnächst erscheinende Fortsetzung dieser Arbeit.

Denken wir uns darin die Fourierentwicklung von L eingesetzt und nehmen wir den Zeitabschnitt $t_1 - t_0$ hinreichend groß, so wird nur das konstante Glied von L einen Beitrag zum Integral liefern. Die Form, welche das Wirkungsprinzip damit erhält, legt folgende Übertragung in die Quantenmechanik nahe:

Die Diagonalsumme $D(\boldsymbol{L}) = \sum_k L(kk)$ soll zum Extremum gemacht werden:

$$D(\boldsymbol{L}) = D(\boldsymbol{p}\dot{\boldsymbol{q}} - \boldsymbol{H}(\boldsymbol{p}\boldsymbol{q})) = \text{Extremum}, \tag{34}$$

und zwar durch geeignete Wahl von $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$ bei festgehaltenen $\boldsymbol{\nu}(nm)$.

Man erhält also, indem man die Ableitungen von $D(\boldsymbol{L})$ nach den Elementen von $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$ gleich Null setzt, die Bewegungsgleichungen

$$2\pi i \boldsymbol{\nu}(nm)\boldsymbol{q}(nm) = \frac{\partial D(\boldsymbol{H})}{\partial \boldsymbol{p}(mn)},$$

$$2\pi i \boldsymbol{\nu}(mn)\boldsymbol{p}(mn) = \frac{\partial D(\boldsymbol{H})}{\partial \boldsymbol{q}(mn)}.$$

Nach (26), (31) und (16) erkennt man, daß diese Bewegungsgleichungen allgemein in der kanonischen Gestalt

$$\left.\begin{aligned} \dot{\boldsymbol{q}} &= \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{p}}, \\ \dot{\boldsymbol{p}} &= -\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{q}} \end{aligned}\right| \tag{35}$$

geschrieben werden können.

Als Quantenbedingung verwendet Heisenberg eine von Thomas[1]) und Kuhn[2]) aufgestellte Beziehung. Die Gleichung

$$J = \oint p\,dq = \int_0^{1/\nu} p\dot{q}\,dt$$

der „klassischen" Quantentheorie kann, wenn man die Fourierentwicklung von p und q

$$p = \sum_{\tau=-\infty}^{\infty} p_\tau e^{2\pi i \nu \tau t}, \quad q = \sum_{\tau=-\infty}^{\infty} q_\tau e^{2\pi i \nu \tau t},$$

heranzieht, umgeformt werden in

$$1 = 2\pi i \sum_{\tau=-\infty}^{\infty} \tau \frac{\partial}{\partial J}(q_\tau p_{-\tau}). \tag{36}$$

---

[1]) W. Thomas, Naturw. **13**, 627, 1925.
[2]) W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925.

Ist dabei $p = m\dot{q}$, so können die p_τ durch die q_τ ausgedrückt werden, und man erhält so diejenige klassische Gleichung, deren korrespondenzmäßige Umformung in eine Differenzengleichung die Beziehung von Thomas und Kuhn ergibt. Da hier die Voraussetzung $\boldsymbol{p = m\dot{q}}$ nicht gemacht werden soll, müssen wir die Gleichung (36) unmittelbar in eine Differenzengleichung übersetzen.

Es soll korrespondieren

$$\sum_{\tau=-\infty}^{\infty} \tau \frac{\partial}{\partial J}(q_\tau p_{-\tau}) \text{ mit } \frac{1}{h}\sum_{\tau=-\infty}^{\infty}\big(q(n+\tau,n)\,p(n,n+\tau) - q(n,n-\tau)\,p(n-\tau,n)\big):$$

dabei sind rechts diejenigen $q(n\,m)$, $p(n,m)$, die einen negativen Index erhalten, gleich Null zu setzen. Dadurch erhalten wir als korrespondenzmäßige Umformung von (36) die Quantenbedingung

$$\sum_k \big(p(n\,k)\,q(k\,n) - q(n\,k)\,p(k\,n)\big) = \frac{h}{2\pi i}. \tag{37}$$

Das sind unendlich viele Gleichungen, nämlich je eine für jedes n. Für $\boldsymbol{p = m\dot{q}}$ ergibt das insbesondere

$$\sum_k \nu(k\,n)\,|q(n\,k)|^2 = \frac{h}{8\pi^2 m},$$

was, wie leicht festzustellen, mit der Heisenbergschen Form der Quantenbedingung bzw. der Thomas-Kuhnschen Gleichung übereinstimmt. (37) muß als die sachgemäße Verallgemeinerung dieser Gleichung angesehen werden.

Übrigens erkennt man aus (37), daß die Diagonalsumme $D(\boldsymbol{pq})$ notwendig unendlich wird. Denn sonst würde aus (10) folgen $D(\boldsymbol{pq}) - D(\boldsymbol{qp}) = 0$, während (37) zu $D(\boldsymbol{pq}) - D(\boldsymbol{qp}) = \infty$ führt. Die betrachteten Matrizen sind also niemals endlich [1]).

§ 4. Folgerungen. Energie- und Frequenzsatz. Mit den Aufstellungen des vorigen Paragraphen sind die Grundgesetze der neuen Mechanik vollständig gegeben. Alle sonstigen Gesetze der Quantenmechanik, denen Allgemeingültigkeit zugesprochen werden soll, müssen aus ihnen heraus zu beweisen sein. Als solche zu beweisende Sätze kommen in erster Linie in Betracht der Energiesatz und die Bohrsche Frequenzbedingung. Der Energiesatz besagt, daß, wenn $\boldsymbol{H}$ die Energie ist, $\dot{\boldsymbol{H}} = 0$ wird, oder daß $\boldsymbol{H}$ eine Diagonalmatrix ist. Die Diagonal-

[1]) Auch gehören sie nicht zu der von den Mathematikern bislang fast ausschließlich betrachteten Klasse der „beschränkten" unendlichen Matrizen.

glieder $H(nn)$ von $\boldsymbol{H}$ werden dann nach Heisenberg als Energieen der verschiedenen Zustände des Systems gedeutet, und die Bohrsche Frequenzbedingung fordert

$$h\nu(nm) = H(nn) - H(mm),$$

oder

$$W_n = H(nn) + \text{konst.}$$

Wir betrachten die Größe

$$\boldsymbol{d} = \boldsymbol{pq} - \boldsymbol{qp}.$$

Nach (11), (35) wird

$$\begin{aligned}\dot{\boldsymbol{d}} &= \dot{\boldsymbol{p}}\boldsymbol{q} + \boldsymbol{p}\dot{\boldsymbol{q}} - \dot{\boldsymbol{q}}\boldsymbol{p} - \boldsymbol{q}\dot{\boldsymbol{p}} \\ &= \boldsymbol{q}\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{q}} - \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{q}}\boldsymbol{q} + \boldsymbol{p}\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{p}} - \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{p}}\boldsymbol{p}.\end{aligned}$$

Nach (22), (23) ist also $\dot{\boldsymbol{d}} = 0$ und $\boldsymbol{d}$ eine Diagonalmatrix. Die Diagonalglieder von $\boldsymbol{d}$ sind aber gerade durch die Quantenbedingung (37) festgelegt. Zusammenfassend erhalten wir unter Benutzung der durch (6) definierten Einheitsmatrix $\boldsymbol{1}$ die Gleichung

$$\boldsymbol{pq} - \boldsymbol{qp} = \frac{h}{2\pi i}\boldsymbol{1}, \tag{38}$$

die wir die „verschärfte Quantenbedingung“ nennen und auf der alle weiteren Schlüsse beruhen.

Aus der Form dieser Gleichung ist zu entnehmen: Wird aus (38) eine Gleichung (A) abgeleitet, so bleibt (A) richtig, wenn man $\boldsymbol{p}$ mit $\boldsymbol{q}$ vertauscht und gleichzeitig h durch $-h$ ersetzt. Deshalb braucht z. B. von den Gleichungen

$$\boldsymbol{p}^n\boldsymbol{q} = \boldsymbol{q}\boldsymbol{p}^n + n\frac{h}{2\pi i}\boldsymbol{p}^{n-1}, \tag{39}$$

$$\boldsymbol{q}^n\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}\boldsymbol{q}^n - n\frac{h}{2\pi i}\boldsymbol{q}^{n-1} \tag{39'}$$

nur eine aus (38) bewiesen zu werden, was durch Induktion leicht auszuführen ist.

Wir wollen jetzt Energie- und Frequenzsatz, wie sie oben ausgesprochen wurden, zunächst beweisen für den Fall

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{p}) + \boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{q}).$$

Nach den Ausführungen von § 1 können hierin $\boldsymbol{H}_1(\boldsymbol{p})$ und $\boldsymbol{H}_2(\boldsymbol{q})$ formal durch Potenzsummen

$$\boldsymbol{H}_1 = \sum_s a_s \boldsymbol{p}^s, \quad \boldsymbol{H}_2 = \sum_s b_s \boldsymbol{q}^s$$

ersetzt werden. Die Formeln (39), (39') lassen dann erkennen, daß

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H}\mathfrak{q}-\mathfrak{q}\mathfrak{H} &= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial \mathfrak{p}}, \\ \mathfrak{H}\mathfrak{p}-\mathfrak{p}\mathfrak{H} &= -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial \mathfrak{q}} \end{aligned}\right| \tag{40}$$

wird, und der Vergleich mit den Bewegungsgleichungen (35) liefert

$$\left.\begin{aligned} \dot{\mathfrak{q}} &= \frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{H}\mathfrak{q}-\mathfrak{q}\mathfrak{H}), \\ \dot{\mathfrak{p}} &= \frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{H}\mathfrak{p}-\mathfrak{p}\mathfrak{H}). \end{aligned}\right| \tag{41}$$

Wird nun die Matrix $\mathfrak{H}\mathfrak{g}-\mathfrak{g}\mathfrak{H}$ kurz mit $\left|\begin{matrix}\mathfrak{H}\\ \mathfrak{g}\end{matrix}\right|$ bezeichnet, so gilt

$$\left|\begin{matrix}\mathfrak{H}\\ \mathfrak{a}\mathfrak{b}\end{matrix}\right| = \left|\begin{matrix}\mathfrak{H}\\ \mathfrak{a}\end{matrix}\right|\mathfrak{b}+\mathfrak{a}\left|\begin{matrix}\mathfrak{H}\\ \mathfrak{b}\end{matrix}\right|; \tag{42}$$

daraus ist aber allgemein für $\mathfrak{g}=\mathfrak{g}(\mathfrak{p}\mathfrak{q})$

$$\dot{\mathfrak{g}} = \frac{2\pi i}{h}\left|\begin{matrix}\mathfrak{H}\\ \mathfrak{g}\end{matrix}\right| = \frac{2\pi i}{h}(\mathfrak{H}\mathfrak{g}-\mathfrak{g}\mathfrak{H}) \tag{43}$$

zu folgern. Denn man braucht zum Beweise nur $\dot{\mathfrak{g}}$ vermittelst (11), (11') als Funktion von $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{q}$ und $\dot{\mathfrak{p}}$, $\dot{\mathfrak{q}}$, sowie $\left|\begin{matrix}\mathfrak{H}\\ \mathfrak{g}\end{matrix}\right|$ vermittelst (42) als Funktion von $\mathfrak{p}$, $\mathfrak{q}$ uud $\left|\begin{matrix}\mathfrak{H}\\ \mathfrak{p}\end{matrix}\right|$, $\left|\begin{matrix}\mathfrak{H}\\ \mathfrak{q}\end{matrix}\right|$ ausgerechnet und dann (41) angewandt zu denken. Setzt man in (43) insbesondere $\mathfrak{g}=\mathfrak{H}$, so erhält man

$$\dot{\mathfrak{H}} = 0. \tag{44}$$

Nachdem somit der Energiesatz bewiesen und $\mathfrak{H}$ als Diagonalmatrix erkannt ist, erhält (41) die Gestalt

$$\begin{aligned} h\nu(nm)q(nm) &= \big(H(nn)-H(mm)\big)q(nm), \\ h\nu(nm)p(nm) &= \big(H(nn)-H(mm)\big)p(nm), \end{aligned}$$

woraus die Frequenzbedingung folgt.

Gehen wir nun zu allgemeineren Hamiltonschen Funktionen $H^*=H^*(pq)$ über, so erkennt man leicht an Beispielen, wie etwa $H^*=p^2q$, daß im allgemeinen nicht mehr $\dot{H}^*=0$ wird. Man sieht jedoch, daß die Hamiltonsche Funktion $H=\frac{1}{2}(p^2q+qp^2)$ dieselben Bewegungsgleichungen wie H^* liefert und daß $\dot{H}$ wieder gleich Null wird. Wir sprechen danach Energie- und Frequenzsatz folgendermaßen aus: Zu jeder Funktion $H^*=H^*(pq)$ gibt es eine Funktion $H=H(pq)$, so daß H^* und H als Hamiltonsche

Funktionen dieselben Bewegungsgleichungen liefern und daß H für diese Bewegungsgleichungen die Rolle der zeitlich konstanten, die Frequenzbedingung erfüllenden Energie übernimmt.

Nach den oben durchgeführten Überlegungen genügt es, zu zeigen, daß die anzugebende Funktion H außer

$$\frac{\partial H}{\partial p} = \frac{\partial H^*}{\partial p}, \quad \frac{\partial H}{\partial q} = \frac{\partial H^*}{\partial q} \tag{45}$$

noch die Gleichungen (40) befriedigt. Nach § 1 ist H^* formal als Summe von Potenzprodukten in p und q darzustellen, und wegen der Linearität der Gleichungen (40), (45) in H, H^* werden wir einfach für jeden einzelnen Summanden in H^* den entsprechenden Summanden in H anzugeben haben. Wir brauchen also nur den Fall

$$H^* = \prod_{j=1}^{k} (p^{s_j} q^{r_j}) \tag{46}$$

zu betrachten. Nach den Bemerkungen von § 2 sind die Gleichungen (45) zu erfüllen, indem H als Linearform derjenigen Potenzprodukte in p, q angesetzt wird, welche aus H^* durch zyklische Vertauschungen der Faktoren entstehen; dabei muß nur die Summe der Koeffizienten gleich 1 gehalten werden. Weniger leicht beantwortet sich die Frage, wie diese Koeffizienten zu wählen sind, damit auch die Gleichungen (40) erfüllt werden. Es möge genügen, hier den Fall $k = 1$, also

$$H^* = p^s q^r \tag{47}$$

zu erledigen.

Die Formel (39) kann verallgemeinert werden zu [1])

$$p^m q^n - q^n p^m = m \frac{h}{2\pi i} \sum_{l=0}^{n-1} q^{n-1-l} p^{m-1} q^l. \tag{48}$$

Für $n = 1$ ist das wieder (39); allgemein folgt (48) daraus, daß wegen (39)

$$p^m q^{n+1} - q^{n+1} p^m = (p^m q^n - q^n p^m) q + m \frac{h}{2\pi i} q^n p^{m+1}$$

[1]) Eine andere Verallgemeinerung wird gegeben durch die Formeln

$$p^m q^n = \sum_{j=0}^{m,\,n} j! \binom{m}{j} \binom{n}{j} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^j q^{n-j} p^{m-j},$$

$$q^n p^m = \sum_{j=0}^{m,\,n} j! \binom{m}{j} \binom{n}{j} \left(\frac{-h}{2\pi i}\right)^j p^{m-j} q^{n-j},$$

worin j bis zur kleineren der Zahlen m, n wächst.

wird. Vertauschung von p und q mit Vorzeichenwechsel von h ergibt die neue Formel

$$p^m q^n - q^n p^m = n \frac{h}{2\pi i} \sum_{j=0}^{m-1} p^{m-1-j} q^{n-1} p^j. \tag{48'}$$

Vergleich mit (48) liefert

$$\frac{1}{s+1} \sum_{l=0}^{s} p^{s-l} q^r p^l = \frac{1}{r+1} \sum_{j=0}^{r} q^{r-j} p^s q^j. \tag{49}$$

Wir behaupten nun: Zu H^* nach (47) gehört

$$H = \frac{1}{s+1} \sum_{l=0}^{s} p^{s-l} q^r p^l. \tag{50}$$

Beweisen müssen wir nur (40), wobei wir uns an Formel (18') aus § 2 zu erinnern haben.

Nun wird nach (50)

$$Hp - pH = \frac{1}{s+1} (q^r p^{s+1} - p^{s+1} q^r),$$

und nach (48) ist das gleichbedeutend mit der unteren Gleichung (40).

Unter Benutzung von (49) erhalten wir ferner

$$Hq - qH = \frac{1}{r+1} (p^s q^{r+1} - q^{r+1} p^s),$$

was nach (48') mit der oberen Gleichung (40) gleichwertig ist. Damit ist der verlangte Beweis vollständig geführt.

Während in der klassischen Mechanik die Energiekonstanz $\dot{H} = 0$ unmittelbar aus den kanonischen Gleichungen abgelesen werden kann, liegt der Energiesatz $\dot{H} = 0$ der Quantenmechanik, wie man sieht, viel weniger an der Oberfläche.

Wie weit seine Beweisbarkeit aus den gemachten Voraussetzungen davon entfernt ist, trivial zu sein, erkennt man, wenn man in engerer Anlehnung an das klassische Beweisverfahren die Konstanz von H einfach durch Ausrechnen von $\dot{H}$ zu beweisen sucht. Man hat zu diesem Zweck zunächst vermittelst (11), (11') $\dot{H}$ als Funktion von p, q und $\dot{p}$, $\dot{q}$ darzustellen, worauf für $\dot{p}$, $\dot{q}$ die Werte $-\frac{\partial H}{\partial q}$, $\frac{\partial H}{\partial p}$ einzuführen sind. Das ergibt $\dot{H}$ als Funktion von p und q. Die Gleichung (38) bzw. die daraus abgeleiteten, in der Fußnote Seite 873 mitgeteilten Formeln erlauben, diese Funktion in eine Summe von Gliedern $a p^s q^r$ umzurechnen, und zu beweisen ist, daß der Koeffizient a jedes solchen Gliedes verschwindet. Diese Rechnung wird für den allgemeinsten oben in anderer Weise

erledigten Fall so überaus verwickelt[1]), daß sie kaum durchführbar scheint. Wenn trotzdem Energie- und Frequenzsatz in so allgemeinem Umfange bewiesen werden konnten, so scheint uns das eine starke Stütze für die Hoffnung zu bieten, daß diese Theorie wirklich tiefe physikalische Gesetze erfaßt.

Zum Schluß sei hier noch ein Ergebnis verzeichnet, das aus den Formeln dieses Paragraphen leicht zu entnehmen ist: Die Gleichungen (35), (37) können ersetzt werden durch (38) und (44) (wo H die Energie bedeutet); die Frequenzen sind dabei aus der Frequenzbedingung zu bestimmen.

Auf die wichtigen Anwendungen, welche dieser Satz gestattet, gehen wir in der Fortsetzung dieser Arbeit ein.

Kapitel III. Untersuchung des anharmonischen Oszillators.

Der anharmonische Oszillator mit

$$H = \frac{1}{2} p^2 + \frac{\omega_0^2}{2} q^2 + \frac{1}{3} \lambda q^3 \tag{51}$$

ist bereits von Heisenberg eingehend betrachtet worden. Trotzdem soll ihm hier eine erneute Untersuchung gewidmet werden, und zwar mit dem Ziel, die allgemeinste Lösung der Grundgleichungen für diesen Fall festzustellen. Wenn die Grundgleichungen der Theorie wirklich vollständig sind und keiner Ergänzung mehr bedürfen, so werden die Absolutwerte $|q(n\,m)|$, $|p(n\,m)|$ der Komponenten von q und p durch sie eindeutig festgelegt sein müssen, und es wird wichtig sein, dies am Beispiel (51) zu prüfen. Dagegen ist zu erwarten, daß bezüglich der Phasen $\varphi_{n\,m}$, $\psi_{n\,m}$ in

$$q(n\,m) = |q(n\,m)|\, e^{i\varphi_{n\,m}},$$
$$p(n\,m) = |p(n\,m)|\, e^{i\psi_{n\,m}}$$

noch eine Unbestimmtheit bestehen bleibt. Für die Statistik z. B. der Wechselwirkung von Quantenatomen mit äußeren Strahlungsfeldern wird es von grundlegender Bedeutung sein, den Grad dieser Unbestimmtheit genau festzulegen.

§ 5. Harmonischer Oszillator. Der Ausgangspunkt unserer Überlegungen ist die Theorie des harmonischen Oszillators; für kleine λ

[1]) Für den Fall $H = \frac{1}{2m} p^2 + U(q)$ kann sie mit Hilfe von (39') sofort ausgeführt werden.

kann man die Bewegung nach Gleichung (51) als Störung der harmonischen Schwingung mit der Energie

$$H = \frac{1}{2}p^2 + \frac{\omega_0^2}{2}q^2 \tag{52}$$

auffassen.

Auch bei diesem einfachen Problem ist eine Ergänzung der Heisenbergschen Betrachtungen notwendig. Dieser entnimmt einer Korrespondenzüberlegung eine wesentliche Aussage über die Form der Lösung: da nämlich klassisch nur eine harmonische Komponente vorhanden ist, setzt Heisenberg eine Matrix an, die nur Übergänge zwischen Nachbarzuständen darstellt, also die Form hat

$$q = \begin{pmatrix} 0 & q^{(01)} & 0 & 0 & 0 \dots \\ q^{(10)} & 0 & q^{(12)} & 0 & 0 \dots \\ 0 & q^{(21)} & 0 & q^{(23)} & 0 \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \tag{53}$$

Unser Bestreben ist, die ganze Theorie selbständig aufzubauen, ohne aus der klassischen Theorie Hilfe auf Grund des Korrespondenzprinzips heranzuholen. Daher werden wir untersuchen, ob sich nicht die Form (53) der Matrix aus den Grundgleichungen selbst ableiten läßt, bzw., wenn das nicht geht, welche Zusatzforderungen zu stellen sind.

Man sieht ohne weiteres aus dem in § 3 über die Invarianz gegen Permutationen von Zeilen und Kolonnen Gesagten, daß die exakte Form der Matrix (53) niemals aus den Grundgleichungen erschlossen werden kann; denn vertauscht man Zeilen und Kolonnen in gleicher Weise, so bleiben die kanonischen Gleichungen und die Quantenbedingung invariant, also hat man damit eine neue, scheinbar verschiedene Lösung gefunden. Aber alle diese Lösungen sind natürlich nur der Schreibweise, d. h. der Numerierung der Elemente nach verschieden. Wir wollen beweisen, daß durch eine bloße Umnumerierung der Elemente die Lösung stets auf die Form (53) gebracht werden kann. Die Bewegungsgleichung

$$\ddot{q} + \omega_0^2 q = 0 \tag{54}$$

lautet für die Elemente:

$$\left(\nu^2(n\,m) - \nu_0^2\right) q(n\,m) = 0, \tag{55}$$

wo

$$\omega^0 = 2\pi\nu_0, \quad h\nu(n\,m) = W_n - W_m.$$

Aus der verschärften Quantenbedingung

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i}1 \tag{56}$$

folgt, daß zu jedem n ein n' existieren muß, so daß $q(nn') \neq 0$ ist; denn gäbe es ein n, für das alle $q(nn') = 0$ wären, so wäre das $n$te Diagonalglied von $pq - qp$ gleich Null, was der Quantenbedingung widerspricht. Danach ergibt (55), daß stets ein n' existiert, für das

$$|W_n - W_{n'}| = h\nu_0$$

ist. Da wir aber in unseren Grundprinzipien angenommen haben, daß für $n \neq m$ immer $W_n \neq W_m$ ist, so können höchstens zwei solche Indizes, n' und n'', existieren; denn die zugehörigen $W_{n'}$, $W_{n''}$ sind Lösungen der quadratischen Gleichung

$$(W_n - x)^2 = h^2\nu_0^2;$$

wenn wirklich zwei solche Indizes n', n'' existieren, folgt für die zugehörigen Frequenzen

$$\nu(nn') = -\nu(nn''). \tag{57}$$

Nunmehr wird aus (56)

$$\sum_k \nu(kn)|q(nk)|^2 = \nu(n'n)\{|q(nn')|^2 - |q(nn'')|^2\} = \frac{h}{8\pi^2}, \tag{58}$$

und die Energie (52) wird:

$$H(nm) = \tfrac{1}{2}4\pi^2\sum_k\{-\nu(nk)\nu(km)q(nk)q(km) + \nu_0^2 q(nk)q(km)\}$$

$$= 2\pi^2\sum_k q(nk)q(km)\{\nu_0^2 - \nu(nk)\nu(km)\}.$$

Insbesondere gilt für $m = n$:

$$H(nn) = W_n = 4\pi^2\nu_0^2(|q(nn')|^2 + |q(nn'')|^2). \tag{59}$$

Es sind nun weiter drei Fälle möglich:

a) Es gibt kein n'' und es ist $W_{n'} > W_n$;

b) es gibt kein n'' und es ist $W_{n'} < W_n$;

c) es gibt n''.

Im Falle b) betrachten wir statt n jetzt n'; zu diesem gehören höchstens zwei Indizes $(n')'$ und $(n')''$, und von diesen muß einer gleich n sein. Damit kommen wir auf einen der Fälle a) oder c) zurück und können deshalb b) fortlassen.

Im Falle a) wird $\nu(n'n) = +\nu_0$, und aus (58) folgt:

$$\nu_0 \cdot |q(nn')|^2 = \frac{h}{8\pi^2}, \tag{60}$$

also nach (59):

$$W_n = H(nn) = 4\pi^2\nu_0^2|q(nn')|^2 = \tfrac{1}{2}\nu_0 h.$$

Wegen der Voraussetzung $W_n \neq W_m$ für $n \neq m$ gibt es also höchstens einen Index $n = n_0$, für den der Fall a) vorliegt.

Wenn ein solches n_0 existiert, können wir eine Reihe von Zahlen

$$n_0\, n_1\, n_2\, n_3 \ldots$$

angeben derart, daß

$$(n_k)' = n_{k+1} \quad \text{und} \quad W_{k+1} > W_k.$$

Dann ist jedesmal

$$(n_{k+1})'' = n_k.$$

Also wird für $k > 0$ aus (58) und (59):

$$H(n_k\, n_k) = 4\pi^2 \nu_0^3 \{|q(n_k, n_{k+1})|^2 + |q(n_k, n_{k-1})|^2\}, \tag{61}$$

$$\tfrac{1}{2} h = 4\pi^2 \nu_0 \{|q(n_k, n_{k+1})|^2 - |q(n_k, n_{k-1})|^2\}. \tag{62}$$

Aus (60) und (62) folgt

$$|q(n_k, n_{k+1})|^2 = \frac{h}{8\pi^2 \nu_0}(k+1), \tag{63}$$

und dann aus (61)

$$W_{n_k} = H(n_k, n_k) = \nu_0 h (k + \tfrac{1}{2}). \tag{64}$$

Nun wollen wir noch sehen, ob es möglich ist, daß es kein n gibt, für das der Fall a) gilt. Wir können dann, mit beliebigem n_0 anfangend, $n_0' = n_1$ und $n_0'' = n_{-1}$ bilden; zu jedem von diesen wieder $n_1' = n_2$, $n_1'' = n_0$ und $n_{-1}' = n_0$, $n_{-1}'' = n_{-2}$ usw. Auf diese Weise erhalten wir eine Zahlenreihe

$$\ldots n_{-2}\ \ n_{-1}\ \ n_0\ \ n_1\ \ n_2 \ldots \tag{65}$$

und es gelten die Gleichungen (61), (62) für jedes k zwischen $-\infty$ und $+\infty$. Das ist aber unmöglich; denn nach (62) bilden die Größen $x_k = |q(n_{k+1}, n_k)|^2$ eine äquidistante Zahlenreihe, und da sie positiv sind, muß es eine kleinste geben. Den entsprechenden Index können wir wieder mit n_0 bezeichnen und kommen damit auf den vorigen Fall zurück; es gelten also auch hier die Formeln (63), (64).

Man sieht ferner: jede Zahl n muß unter den Zahlen n_k enthalten sein; denn sonst könnte man mit n als Ausgangsgliede eine neue Reihe (65) bilden, wobei wieder die Formel (60) gilt. Die Ausgangsglieder beider Reihen hätten also dieselben Werte $W_n = H(n\, n)$, was unmöglich ist.

Damit ist der Beweis geführt, daß die Indizes 0, 1, 2, 3 ... so in eine neue Reihenfolge $n_0, n_1, n_2, n_3 \ldots$ umgeordnet werden können, daß die Formeln (63), (64) gelten; in diesen neuen Indizes hat dann die Lösung die Heisenbergsche Form (53). Diese erscheint also als „Normalform" der allgemeinen Lösung. Sie hat nach (64) die Eigenschaft, daß

$$W_{n_{k+1}} > W_{n_k}.$$

Fordert man umgekehrt, daß $W_n = H(n\, n)$ mit n stets wachsen soll, so wird notwendig $n_k = k$; dieses Prinzip legt also die Normalform

eindeutig fest. Aber hierdurch wird nur die Schreibweise fixiert und die Rechnung übersichtlicher gestaltet; physikalisch ist nichts Neues dadurch gegeben.

Darin liegt ein tiefer Unterschied gegenüber der bisher gebräuchlichen halbklassischen Bestimmung der stationären Zustände. Die klassisch berechneten Bahnen schließen sich kontinuierlich aneinander, wodurch auch in die nachträglich ausgesonderten Quantenbahnen von vornherein eine bestimmte Reihenfolge kommt. Die neue Mechanik stellt sich als wahre Diskontinuumstheorie dar, indem hier von solcher durch den physikalischen Vorgang definierten Reihenfolge der Quantenzustände keine Rede ist, sondern die Quantenzahlen wirklich nichts sind als unterscheidende Indizes, die man nach irgendwelchen praktischen Gesichtspunkten (z. B. nach wachsender Energie W_n) ordnen und normieren kann.

§ 6. Anharmonischer Oszillator. Die Bewegungsgleichungen

$$\ddot{q} + \omega_0^2 q + \lambda q^2 = 0 \tag{66}$$

geben zusammen mit der Quantenbedingung folgendes Gleichungssystem für die Elemente:

$$\left.\begin{aligned} \left(\omega_0^2 - \omega^2(n\,m)\right) q(n\,m) + \lambda \sum_k q(n\,k)\, q(k\,m) &= 0, \\ \sum_k \omega(n\,k)\, q(n\,k)\, q(k\,n) &= -\frac{h}{4\pi}. \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

Wir suchen es durch Reihenentwicklungen

$$\left.\begin{aligned} \omega(n\,m) &= \omega^0(n\,m) + \lambda\,\omega^{(1)}(n\,m) + \lambda^2\,\omega^{(2)}(n\,m) + \dots \\ q(n\,m) &= q^0(n\,m) + \lambda\, q^{(1)}(n\,m) + \lambda^2\, q^{(2)}(n\,m) + \dots \end{aligned}\right\} \tag{68}$$

zu lösen.

Für $\lambda = 0$ hat man den im vorigen Paragraphen behandelten Fall des harmonischen Oszillators; wir schreiben die Lösung (53) in der Form

$$q^0(n\,m) = a_n \delta_{n,\,m-1} + \overline{a_m}\, \delta_{n-1,\,m}, \tag{69}$$

wo das Überstreichen die konjugiert-komplexe Größe bezeichnen soll. Bildet man das Quadrat und höhere Potenzen der Matrix $q^0 = (q^0(n\,m))$, so treten Matrizen von ähnlicher Form auf, nämlich Summen von Gliedern

$$(\xi)^{(p)}_{n\,m} = \xi_n \delta_{n,\,m-p} + \bar{\xi}_m \delta_{n-p,\,m}. \tag{70}$$

Daher liegt es nahe, die Lösung in der Form

$$\left.\begin{aligned} q^0(n\,m) &= (a)^{(1)}_{n\,m}, \\ q^{(1)}(n\,m) &= (x)^0_{n\,m} + (x')^{(2)}_{n\,m}, \\ q^{(2)}(n\,m) &= (y)^{(1)}_{n\,m} + (y')^{(3)}_{n\,m}, \\ &\dots\dots\dots\dots\dots \end{aligned}\right\} \tag{71}$$

anzusetzen, wobei immer ungerade und gerade Werte des Index p ab wechseln.

In der Tat, setzt man das in die Näherungsgleichungen

$$\lambda:\left\{\begin{array}{l}\left(\omega_0^2-\omega^0(n\,m)^2\right)q^{(1)}(n\,m)-2\,\omega^0(n\,m)\,\omega^{(1)}(n\,m)\,q^0(n\,m)\\ \qquad+\sum_k q_0(n\,k)\,q^0(k\,m)=0,\\ \sum_k\left\{\omega^0(n\,k)\left(q^0(n\,k)\,q^{(1)}(k\,n)+q^{(1)}(n\,k)\,q^0(k\,n)\right)\right.\\ \qquad\left.+\,\omega^{(1)}(n\,k)\,q^0(n\,k)\,q^0(k\,n)\right\}=0,\end{array}\right\}\tag{72}$$

$$\lambda^2:\left\{\begin{array}{l}\left(\omega_0^2-\omega^0(n\,m)^2\right)q^{(2)}(n\,m)-2\,\omega^0(n\,m)\,\omega^{(1)}(n\,m)\,q^{(1)}(n\,m)\\ \quad-\left(\omega^{(1)}(n\,m)^2+2\,\omega^0(n\,m)\,\omega^{(2)}(n\,m)\right)q^0(n\,m)\\ \quad+\sum_k\left(q^0(n\,k)\,q^{(1)}(k\,m)+q^{(1)}(n\,k)\,q^0(k\,m)\right)=0,\\ \sum_k\left\{\omega^0(n\,k)\left(q^0(n\,k)\,q^{(2)}(k\,m)+q^{(1)}(n\,k)\,q^{(1)}(k\,m)\right.\right.\\ \quad\left.+\,q^{(2)}(n\,k)\,q^0(k\,m)\right)+\omega^{(1)}(n\,k)\left(q^0(n\,k)\,q^{(1)}(k\,m)\right.\\ \quad\left.\left.+\,q^{(1)}(n\,k)\,q^0(k\,m)\right)+\omega^{(2)}(n\,k)\,q^0(n\,k)\,q^0(k\,m)\right\}=0\end{array}\right\}\tag{73}$$

ein und beachtet die Multiplikationsregel

$$\begin{array}{l}\sum_k\mathfrak{Q}_{n\,k\,m}(\xi)^{(p)}_{n\,k}(\eta)^{(q)}_{k\,m}=\mathfrak{Q}_{n,\,n+p,\,n+p+q}\,\xi_n\,\eta_{m+p}\,\delta_{n,\,m-p-q}\\ \qquad+\mathfrak{Q}_{n,\,n+p,\,n+p-q}\,\xi_n\,\bar\eta_{n+p-q}\,\delta_{n,\,m-p+q}\\ \qquad+\mathfrak{Q}_{n,\,n-p,\,n-p+q}\,\bar\xi_{n-p}\,\eta_{n-p}\,\delta_{n,\,m+p-q}\\ \qquad+\mathfrak{Q}_{n,\,n-p,\,n-p-q}\,\bar\xi_{n-p}\,\eta_{n-p-q}\,\delta_{n,\,m+p+q},\end{array}\tag{74}$$

so sieht man, indem man die Faktoren von $\delta_{n,\,m-s}$ einzeln Null setzt, daß sich durch den Ansatz (71) alle Bedingungen gerade erfüllen lassen und daß höhere Glieder in (71) identisch verschwinden würden.

Im einzelnen gibt die Rechnung folgendes:

Die erste der Gleichungen (72) liefert nach Einsetzen der Ausdrücke (71):

$$\begin{array}{r}2\,\omega_0^2\,x_n+|a_n|^2+|a_{n-1}|^2=0,\\ -3\,\omega_0^2\,x_{n'}+a_n\,a_{n+1}=0,\\ \omega^{(1)}_{n,\,n-1}=0,\end{array}\tag{75}$$

die zweite ist identisch erfüllt. Man hat also:

$$\begin{array}{l}x_n=-\dfrac{|a_n|^2+|a_{n-1}|^2}{2\,\omega_0^2},\\ x'_n=\dfrac{a_n\,a_{n+1}}{3\,\omega_0^2}.\end{array}\tag{76}$$

Die erste der Gleichungen (73) liefert:

$$\left.\begin{aligned} 2\omega_0 a_n \omega^{(2)}_{n,n+1} + 2a_n x_{n+1} + 2a_n x_n + \bar{a}_{n-1} x'_{n-1} + \bar{a}_{n+1} x'_n &= 0, \\ -8\omega_0^2 y'_n + a_n x'_{n+1} + a_{n+2} x'_n &= 0, \\ \omega^{(1)}_{n,n-2} &= 0, \end{aligned}\right\} \quad (77)$$

die zweite Gleichung ist nicht identisch erfüllt, sondern liefert eine Bestimmungsgleichung für y_n:

$$\left.\begin{aligned} a_n \bar{y}_n + \bar{a}_n y_n - a_{n-1}\bar{y}_{n-1} - \bar{a}_{n-1} y_{n-1} + 2|x'|^2 - 2|x'_{n-2}|^2 \\ - \frac{\omega^{(2)}_{n,n+1}}{\omega_0}|a_n|^2 - \frac{\omega^{(2)}_{n,n-1}}{\omega_0}|a_{n-1}|^2 = 0. \end{aligned}\right\} \quad (78)$$

Die Lösung lautet:

$$\left.\begin{aligned} \omega^{(2)}_{n,n+1} &= \frac{1}{3\omega_0^3}\left(|a_{n+1}|^2 + |a_{n-1}|^2 + 3|a_n|^2\right), \\ y'_n &= \frac{1}{12\omega_0^4} a_n a_{n+1} a_{n+2}. \end{aligned}\right\} \quad (79)$$

Setzt man ferner zur Abkürzung

$$\eta_n = a_n \bar{y}_n + \bar{a}_n y_n, \quad (80)$$

so bestimmt sich η aus der Gleichung

$$\left.\begin{aligned} \eta_n - \eta_{n-1} = \frac{1}{\omega_0^4}\Big(|a_n|^4 - |a_{n-1}|^4 + \frac{1}{9}|a_n|^2|a_{n+1}|^2 \\ - \frac{1}{9}|a_{n-1}|^2|a_{n-2}|^2\Big). \end{aligned}\right\} \quad (81)$$

Die Ausdrücke (76) und (79) zeigen, daß die Größen x_n, x'_n, y'_n sich durch die Lösung der nullten Näherung a_n ausdrücken. Ihre Phasen sind also durch die des harmonischen Oszillators festgelegt. Anders scheint es bei der Größe y_n zu liegen; denn zwar ist η_n aus (81) eindeutig zu bestimmen, aber dann läßt sich y_n aus (80) nicht völlig festlegen. Es ist wahrscheinlich, daß bei der folgenden Näherung eine ergänzende Bestimmungsgleichung für y_n entsteht; wir müssen diese Frage hier offen lassen, möchten aber auf ihre prinzipielle Bedeutung für die Geschlossenheit der ganzen Theorie hinweisen. Denn es kommt für alle statistischen Fragen durchaus darauf an, ob unsere Vermutung richtig ist, daß von den Phasen der $q(n\,m)$ eine in jeder Zeile (oder in jeder Kolonne) der Matrix unbestimmt bleibt.

Zum Schluß wollen wir die expliziten Formeln angeben, die man erhält, wenn man die vorher (§ 5) gefundene Lösung des harmonischen

Oszillators einsetzt. Diese lautet in der Normalform nach (63):

$$a_n = \sqrt{C(n+1)}\, e^{i\varphi_n}, \quad C = \frac{h}{4\pi\omega_0} = \frac{h}{8\pi^2\nu_0}. \tag{82}$$

Damit erhält man nach (76), (79), (81):

$$\left.\begin{aligned} x_n &= -\frac{C}{2\omega_0^2}(2n+1), \\ x'_n &= \frac{C}{3\omega_0^2}\sqrt{(n+1)(n+2)}\, e^{i(\varphi_n+\varphi_{n+1})}, \\ y'_n &= \frac{\sqrt{C}^3}{12\omega_0^4}\sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}\, e^{i(\varphi_n+\varphi_{n+1}+\varphi_{n+2})}; \end{aligned}\right\} \tag{83}$$

$$\left.\begin{aligned} \omega^{(1)}_{n,n-1} &= 0, \quad \omega^{(1)}_{n,n-2} = 0, \\ \omega^{(2)}_{n,n-1} &= -\frac{5}{3}\frac{C}{\omega_0^3}n; \end{aligned}\right\} \tag{84}$$

also

$$\eta_n - \eta_{n-1} = \frac{11}{9}\frac{C^2}{\omega_0^4}(2n+1),$$

$$\eta_n = a_n\bar{y}_n + \bar{a}_n y_n = \frac{11}{9}\frac{C^2}{\omega_0^4}(n+1)^2.$$

Setzt man $y_n = |y_n| e^{i\psi_n}$, so wird

$$|y_n|\cos(\varphi_n - \psi_n) = \frac{\eta_n}{2|a_n|} = \frac{11}{18}\frac{\sqrt{C}^3}{\omega_0^4}\sqrt{n+1}^3. \tag{85}$$

Mehr läßt sich in dieser Näherung über y_n nicht aussagen.

Wir wollen aber die Schlußformeln unter der Annahme $\psi_n = \varphi_n$ ausschreiben. Dann lauten sie (bis auf Glieder von höherer als zweiter Ordnung in λ):

$$\left.\begin{aligned} \omega(n, n-1) &= \omega_0 - \lambda^2\frac{5}{3}\frac{C}{\omega_0^3}n + \ldots, \\ \omega(n, n-2) &= 2\omega_0 + \ldots; \end{aligned}\right\} \tag{86}$$

$$\left.\begin{aligned} q(n,n) &= -\lambda\frac{C}{\omega_0^2}(2n+1) + \ldots, \\ q(n,n-1) &= \sqrt{Cn}\, e^{i\varphi_{n-1}}\left(1 + \lambda^2\frac{11}{18}\frac{Cn}{\omega_0^4} + \ldots\right), \\ q(n,n-2) &= \lambda\frac{C}{3\omega_0^2}\sqrt{n(n-1)}\, e^{i(\varphi_{n-1}+\varphi_{n-2})} + \ldots, \\ q(n,n-3) &= \lambda^2\frac{\sqrt{C}^3}{12\omega_0^4}\sqrt{n(n-1)(n-2)}\, e^{i(\varphi_{n-1}+\varphi_{n-2}+\varphi_{n-3})} + \ldots \end{aligned}\right\} \tag{87}$$

Wir haben auch die Energie direkt ausgerechnet und gefunden:

$$W_n = h\nu_0\left(n+\frac{1}{2}\right) - \lambda^2\frac{5}{3}\frac{C^2}{\omega_0^2}\left(n(n+1)+\frac{17}{30}\right)+\cdots \qquad (88)$$

Die Frequenzbedingung ist in der Tat erfüllt, denn man hat mit Rücksicht auf (82):

$$W_n - W_{n-1} = h\nu_0 - \lambda^2\frac{2C^2}{\omega_0^2}n+\cdots = \frac{h}{2\pi}\omega(n, n-1),$$

$$W_n - W_{n-2} = 2h\nu_0+\cdots \qquad = \frac{h}{2\pi}\omega(n, n-2).$$

An die Formel (88) kann man mit Heisenberg die Bemerkung knüpfen, daß schon in den Gliedern niederster Ordnung eine Abweichung von der klassischen Theorie vorhanden ist, die man durch Einführung einer „halbzahligen" Quantenzahl $n' = n + \frac{1}{2}$ formal beheben kann. Übrigens stimmen unsere Ausdrücke $\omega(n, n-1)$ nach (86) und die klassischen Frequenzen genau überein. Denn die klassische Energie ist[1]):

$$W_n^{(kl)} = h\nu_0 n - \lambda^2\cdot\frac{5}{3}\frac{C_2}{\omega_0^3}n^2+\cdots,$$

also die klassische Frequenz:

$$\omega_{kl} = \frac{1}{h}\frac{\partial W_n^{(kl)}}{\partial n} = h\nu_0 - \lambda^2\frac{5}{3}\frac{C^2}{\omega_0^3}n+\cdots$$

$$= \omega_{qu}(n, n-1) = \frac{1}{h}\left(W_n^{(qu)} - W_{n-1}^{(qu)}\right).$$

Wir haben schließlich geprüft, daß der Ausdruck (88) auch aus der Kramers-Bornschen Störungsformel erhalten werden kann (bis auf die additive Konstante).

Kapitel IV. Bemerkungen zur Elektrodynamik.

Nach Heisenberg sollen die Quadrate der Absolutwerte $|q(nm)|^2$ der Elemente von q für den Fall, daß q kartesische Koordinate ist, maßgebend für die Sprungwahrscheinlichkeiten sein. Wir möchten hier zum Schluß noch ausführen, in welcher Weise diese Annahme aus allgemeineren Überlegungen heraus eine Begründung erhalten kann. Notwendig ist dazu ein Eingehen auf die Frage, wie die Grundgleichungen der Elektrodynamik im Sinne der neuen Theorie umzudeuten sind. Wir möchten aber betonen, daß die hier mitgeteilten Überlegungen nur vorläufigen Charakter haben; sie sollen unsere grundsätzliche Stellungnahme zu der Aufgabe erkennen lassen. Eine ausführliche Behandlung der hier

[1]) S. M. Born, Atommechanik (Berlin 1925), 4. Kapitel, § 42, S. 294; in der Formel (6) ist $a = 1/3$ zu setzen, um mit unserem Ansatz in Übereinstimmung zu kommen.

auftretenden Fragen soll später gegeben werden, wobei vor allem das Verhältnis der dargelegten Theorie zur Theorie der Lichtquanten erörtert werden wird.

Wir wollen hier nur solche Punkte zur Sprache bringen, die ohne Eingehen auf die exakte Form der Quantenbedingung für Systeme von mehreren Freiheitsgraden gewonnen werden können. Daß man dabei in der Elektrodynamik bereits ziemlich weit kommt, kann man durch folgende Überlegung einsehen. Der elektromagnetisch schwingende Hohlraum stellt ein System von unendlich vielen Freiheitsgraden dar. Trotzdem reichen die in den vorangehenden Kapiteln entwickelten Grundsätze, die sich ja nur auf Systeme von einem Freiheitsgrad beziehen, zu seiner Behandlung aus, weil er, nach Eigenschwingungen analysiert, in ein System ungekoppelter Oszillatoren übergeht. Es ist kaum ein Zweifel möglich, wie man dieses System zu behandeln hat. Dabei erweist sich der Umstand, daß die elektromagnetischen Grundgleichungen linear sind (Superpositionsprinzip), von besonderer Bedeutung; denn daraus folgt, daß die Ersatz-Oszillatoren harmonisch sind, und gerade beim harmonischen Oszillator besteht — im Gegensatz zum Verhalten anderer Systeme — die Gültigkeit des Energiesatzes unabhängig von der Quantenbedingung: Aus

$$H = \tfrac{1}{2}(p^2 + \omega_0^2 q^2)$$

folgt

$$\begin{aligned} \dot{H} &= \tfrac{1}{2}(\dot{p}p + p\dot{p} + \omega_0^2 \dot{q}q + \omega_0^2 q\dot{q}) \\ &= \tfrac{1}{2}\omega_0^2(-qp - pq + pq + qp) \\ &= 0. \end{aligned}$$

Man wird daher erwarten, daß in entsprechender Weise die Integralsätze der Elektrodynamik des Vakuums (Energie- und Impulssatz) ganz allgemein aus den matrizenmäßig umgedeuteten Maxwellschen Gleichungen allein ohne Eingehen auf die Quantenbedingung zu gewinnen sind. Indem wir dies zeigen, gewinnen wir zugleich das Mittel, die Heisenbergsche Behauptung von der Bedeutung der $|q(n\,m)|^2$ zu begründen.

§ 7. Maxwellsche Gleichungen, Energie- und Impulssatz. Wir wollen verabreden, daß Vektoren, wie üblich, stets durch deutsche Buchstaben bezeichnet werden, während die Unterscheidung von Zahlen und Matrizen durch Schwach- uud Fettdruck beibehalten wird. Die Maßeinheiten wählen wir im Anschluß an das Lehrbuch von Abraham[1]).

Die elektromagnetischen Vorgänge im Vakuum wird man darstellen können als Superposition ebener Wellen. In einer solchen ebenen Welle

[1]) M. Abraham, Theorie der Elektrizität, II. Leipzig 1914.

werden wir die elektrische und die magnetische Feldstärke $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ als Matrizen ansehen, deren Elemente harmonisch schwingende ebene Wellen sind, also z. B. bei geeigneter Lage des Koordinatensystems

$$\mathfrak{E} = \left(\mathfrak{E}(n\,m)\,e^{2\pi i\nu(n\,m)\left(t-\frac{x}{c}\right)}\right). \tag{89}$$

Freilich muß damit gerechnet werden, daß n, m sich im allgemeinen nicht mehr auf eine diskrete Menge von Werten beschränken und auch nicht mehr einzelne Zahlen, sondern Zahlensysteme (Vektoren) bezeichnen.

Die Maxwellschen Gleichungen wird man als Matrizengleichungen beibehalten:

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} - \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}} = 0, \qquad \operatorname{rot}\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} = 0. \tag{90}$$

Die Differentiationen nach x, y, z, t sind dabei in jedem einzelnen Element der Matrix ausgeführt zu denken[1]).

Wir wollen nun den Energie-Impulssatz ableiten; dazu ist es notwendig, einige Bemerkungen über die Multiplikation von Matrizenvektoren vorauszuschicken.

Wir definieren das skalare Produkt durch

$$(\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) = \mathfrak{A}\mathfrak{B} = \mathfrak{A}_x\mathfrak{B}_x + \mathfrak{A}_y\mathfrak{B}_y + \mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_z, \tag{91}$$

das Vektorprodukt durch

$$[\mathfrak{A}\mathfrak{B}]_x = \mathfrak{A}_y\mathfrak{B}_z - \mathfrak{A}_z\mathfrak{B}_y. \tag{92}$$

Da die Matrizenmultiplikation nicht kommutativ ist, gelten die Beziehungen

$$\mathfrak{A}\mathfrak{B} = \mathfrak{B}\mathfrak{A}, \qquad [\mathfrak{A}\mathfrak{B}] = -[\mathfrak{B}\mathfrak{A}]$$

im allgemeinen nicht.

Dagegen behaupten wir:

$$\operatorname{div}[\mathfrak{A}\mathfrak{B}] = (\operatorname{rot}\mathfrak{A}, \mathfrak{B}) - (\mathfrak{A}, \operatorname{rot}\mathfrak{B}). \tag{93}$$

Wir definieren nun die Energiedichte W (als skalare Matrix) durch

$$W = \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2). \tag{94}$$

Dann wird nach (11)

$$8\pi\dot{W} = \mathfrak{E}\dot{\mathfrak{E}} + \dot{\mathfrak{E}}\mathfrak{E} + \mathfrak{H}\dot{\mathfrak{H}} + \dot{\mathfrak{H}}\mathfrak{H},$$

und nach (90):

$$\frac{8\pi}{c}W = (\mathfrak{E}, \operatorname{rot}\mathfrak{H}) + (\operatorname{rot}\mathfrak{H}, \mathfrak{E}) - (\mathfrak{H}, \operatorname{rot}\mathfrak{E}) - (\operatorname{rot}\mathfrak{E}, \mathfrak{H}),$$

---

[1]) Unter Umständen ist eine andere Auffassung des elektromagnetischen Feldes erforderlich, bei der die räumlichen Koordinaten nicht als Zahlen, sondern selbst wieder als Matrizen erscheinen; das hat eine entsprechende Änderung der Bedeutung der räumlichen Differenzialquotienten in den Maxwellschen Gleichungen zur Folge. Wir kommen hierauf in der Fortsetzung der Arbeit zurück.

also nach (93) $$\dot{W} + \operatorname{div} \mathfrak{S} = 0, \tag{95}$$

wo $$\mathfrak{S} = \frac{c}{8\pi}([\mathfrak{E}\mathfrak{H}] - [\mathfrak{H}\mathfrak{E}]). \tag{96}$$

Das ist der Poyntingsche Satz für die Matrizenelektrodynamik; $\mathfrak{S}$ bedeutet den Strahlvektor.

In ähnlicher Weise läßt sich der Impulssatz ableiten: Man definiert die Maxwellschen Spannungen durch:

$$\left.\begin{aligned} T_{xx} &= \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}_x^2 - \mathfrak{E}_y^2 - \mathfrak{E}_z^2) + (\mathfrak{H}_x^2 - \mathfrak{H}_y^2 - \mathfrak{H}_z^2), \\ T_{yz} &= \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}_y\mathfrak{E}_z + \mathfrak{E}_z\mathfrak{E}_y + \mathfrak{H}_y\mathfrak{H}_z + \mathfrak{H}_z\mathfrak{H}_y) \end{aligned}\right\} \tag{97}$$

und die Impulsdichte der Strahlung durch

$$\mathfrak{g} = \frac{1}{c^2}\mathfrak{S} = \frac{1}{8\pi c}([\mathfrak{E}\mathfrak{H}] - [\mathfrak{H}\mathfrak{E}]). \tag{98}$$

Dann erhält man durch ähnliche Rechnung:

$$\dot{\mathfrak{g}}_x = \frac{\partial T_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial T_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial T_{xz}}{\partial z}. \tag{99}$$

Natürlich gewinnen diese Beziehungen an Übersichtlichkeit, wenn man die vierdimensionale Darstellungsweise der Relativitätstheorie benutzt. Eine systematische Behandlung der vierdimensionalen Vektoranalysis und der Relativitätstheorie auf der Basis der Matrizentheorie mit ihrer nichtkommutativen Multiplikation soll an anderer Stelle gegeben werden.

§ 8. Kugelwellen. Strahlung eines Dipols. Indem wir unser Ziel, die Strahlung eines Oszillators zu berechnen, verfolgen, müssen wir jetzt Kugelwellen ins Auge fassen.

Hierzu werden wir den Hertzschen Vektor $\mathfrak{Z}$ als Matrizenvektor einführen; aus $\mathfrak{Z}$ gewinnt man $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ vermöge der Gleichungen:

$$\mathfrak{E} = \operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{Z} - \frac{1}{c^2}\ddot{\mathfrak{Z}}, \quad \mathfrak{H} = \frac{1}{c}\operatorname{rot}\dot{\mathfrak{Z}}. \tag{100}$$

In der klassischen Theorie ist für eine Kugelwelle $\mathfrak{Z}$ proportional mit

$$\frac{1}{r}e^{2\pi i\nu\left(t-\frac{r}{c}\right)}.$$

Nun läßt sich bekanntlich dieser Ausdruck als Superposition ebener Wellen schreiben [1]), auf Grund der Identität

$$\frac{e^{i\varkappa r}}{r} = \frac{i\varkappa}{2\pi}\int e^{i\varkappa(rs)}\,d\omega; \tag{101}$$

[1]) Siehe etwa P. Debye, Ann. d. Phys. **30**, 755, 1909; Formel (7''), S. 758.

dabei ist $\mathfrak{r}$ der Zahlenvektor vom Zentrum der Kugelwelle zum Aufpunkt, $\mathfrak{s}$ ein Einheitsvektor, $d\omega = d\mathfrak{s}_x\, d\mathfrak{s}_y\, d\mathfrak{s}_z$. Mithin läßt sich auch in unserer Theorie aus ebenen Wellen, dargestellt durch Matrizen der Form (89), mittels Integration über die Richtung der Wellennormale die Darstellung einer Kugelwelle gewinnen:

$$\mathfrak{Z} = \left(e\mathfrak{q}\,(n\,m)\,\frac{e^{2\pi i \nu (n\,m)\left(t-\frac{r}{c}\right)}}{r} \right); \tag{102}$$

dabei stellt die Matrix $e\mathfrak{q} = (e\mathfrak{q}\,(n\,m))$ das elektrische Moment dar, das die Welle erregt.

Die Rechnungen, die von hier zur Bestimmung des elektromagnetischen Feldes und der Ausstrahlung führen, sind dieselben wie in der klassischen Theorie, da $\mathfrak{r}$ als Zahlenvektor mit jeder Matrix vertauschbar ist. Man erhält

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H} &= -\frac{e}{c^2}\,\frac{1}{r^2}\,[\mathfrak{r}\,\ddot{\mathfrak{q}}], \\ \mathfrak{E} &= \frac{e}{c^2}\,\frac{1}{r^3}\,[\mathfrak{r}[\mathfrak{r}\,\ddot{\mathfrak{q}}]] \end{aligned}\right\} \tag{103}$$

und daraus

$$\mathfrak{S} = \frac{e}{4\pi c^3}\,\frac{\mathfrak{r}}{r}\,[\mathfrak{r}\,\ddot{\mathfrak{q}}]. \tag{104}$$

Die Integration über alle Raumrichtungen erfolgt in derselben Weise wie in der klassischen Theorie. Das Resultat für die pro Sekunde ausgestrahlte Energie lautet:

$$\int \mathfrak{S}\, df = \frac{2e^2}{3c^3}\,\ddot{\mathfrak{q}}^2. \tag{105}$$

Um die mittlere Ausstrahlung zu erhalten, hat man diesen Ausdruck über die Zeit zu mitteln; dadurch entsteht die Diagonalmatrix:

$$\frac{2e^2}{3c^3}\,\overline{\ddot{\mathfrak{q}}^2}. \tag{106}$$

Schwingt der Oszillator in einer festen Richtung, so können wir den Matrizenvektor $\mathfrak{q}$ durch den Matrizenskalar $q = (q\,(n\,m))$ ersetzen; dann wird die Ausstrahlung

$$\frac{2e^2}{3c^3}\,\overline{\ddot{q}^2} = \frac{32\pi^4 e^2}{3c^3}\left(\sum_k \nu\,(n\,k)^4\,|\,q\,(n\,k)|^2\right). \tag{107}$$

Wir können hier noch keine vollständige Theorie der Ausstrahlung geben, aus der man zwangsläufig auf die Zuordnung der einzelnen Glieder dieser Reihe zu den stationären Zuständen schließen könnte; denn dazu wäre eine genaue Untersuchung der Rückwirkung der Strahlung auf den Oszillator nötig, also eine Theorie der Dämpfung. Darauf werden wir später zurückkommen. Hier wollen wir nur prüfen, ob die Ausstrahlung wirklich durch die Größen $|\,q\,(n\,k)\,|^2$ bestimmt wird; der Ausdruck (107)

zeigt, daß das der Fall ist, aber zugleich sehen wir, daß die hingeschriebene Größe nicht die gesamte, von einem stationären Zustand ausgehende spontane Strahlung ist. Denn die spontanen Übergänge erfolgen immer nur nach Zuständen kleinerer Energie, oder bei geeigneter Numerierung nach Zuständen kleinerer Quantenzahl. Wir können nun in ganz formaler Weise angeben, wie sich dieser Umstand in unserer Theorie ausdrücken wird; dazu bilden wir nicht den Mittelwert, sondern die Diagonalsumme der Strahlungsmatrix (105); das gibt

$$D\left(\frac{2e^2}{3c^3}\ddot{q}^2\right) = \frac{32\pi^4 e^2}{3c^3}\sum_{nk}\nu(nk)^4\,|q(nk)|^2. \tag{108}$$

Hier können wir rechter Hand umsummieren und schreiben:

$$\frac{64\pi^4 e^2}{3c^3}\sum_{n}\left(\sum_{k<n}\nu(nk)^4\cdot|q(nk)|^2\right). \tag{109}$$

Damit ist die gewünschte Zuordnung erreicht: Zu jedem Zustand n gehört die Strahlung, die den Übergängen zu allen Zuständen $k<n$ entspricht, jede mit der aus der klassischen Theorie bekannten Intensität. Das stimmt mit der Erfahrung überein, wenn man voraussetzt, daß die Indizes n nach wachsenden Energien W_n geordnet sind.

Damit ist Heisenbergs Annahme in dem oben gekennzeichneten, beschränkten Sinne gerechtfertigt.

Es sei gleich hier betont, daß diese Feststellung bezüglich der Sprungwahrscheinlichkeiten unabhängig ist von der Voraussetzung der Nichtentartung des Systems, d. h. der Verschiedenheit aller W_n. Zum Schluß heben wir noch hervor, daß mit den Übergangswahrscheinlichkeiten auch die statistischen Gewichte der Zustände festgelegt sind, und zwar muß jedem der durch eine Zeile und Spalte bzw. ein Diagonalglied von $\boldsymbol{W}$ gekennzeichneten Zustände das gleiche statistische Gewicht zugeschrieben werden. Daß dieses Ergebnis (in seiner Verallgemeinerung auf Systeme von mehreren Freiheitsgraden) von selbst auf das Grundprinzip der Bose-Einsteinschen Lichtquantenstatistik führt, soll später erläutert werden.

Anmerkung bei der Korrektur. Die angekündigte Verallgemeinerung der Theorie auf mehrere Freiheitsgrade ist inzwischen gemeinsam mit Herrn W. Heisenberg ausgearbeitet worden und wird in der Fortsetzung dieser Arbeit dargestellt werden. Dort werden auch verschiedene schon hier berührte Punkte ausführlicher erörtert werden, die inzwischen weiter geklärt werden konnten.

Beobachtungen über die Ausbreitung von Röntgenimpulsen[1]).

Von **A. Joffé** und **N. Dobronrawov** in Leningrad.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. August 1925.)

Durch schwachen Photostrom werden in einer kleinen Röntgenröhre Röntgenimpulse erzeugt, die in Zwischenräumen von etwa 10^{-3} sec aufeinanderfolgen. Ein Wismutteilchen, das in 0,2 mm von der Kathode in einem Millikankondensator schwebt, zeigt in Zeitintervallen von etwa 30 Minuten die Aussendung von Sekundärelektronen an. Einfache Energiebetrachtungen führen zu dem Schluß, daß die gesamte Energie eines Röntgenimpulses sich innerhalb eines Raumwinkels ausbreitet, der weniger als 10^{-5} beträgt.

1. Fragestellung. Eines der anschaulichsten Argumente für die strahlenartige und gegen die wellenartige Ausbreitung des Lichtes bildet die Tatsache, daß die durch Röntgenstrahlen erzeugten sekundären Elektronen Energiebeträge bekommen, die bis zur Energie der primären Elektronen der Röntgenröhre heranreichen. Liegt an der Röhre eine Spannung V, so endet bekanntlich das Spektrum bei $\nu_m = \frac{eV}{h}$ so scharf, daß die Annahme von einer Umwandlung der Energie eV eines Elektrons in die Energie $h\nu$ eines Röntgenimpulses kaum zu vermeiden ist. Andererseits ist durch die Untersuchungen von de Broglie, Widdington, L. Meitner und Ellis festgestellt, daß jedes Elektron, das Strahlungsenergie von der Schwingungszahl ν absorbiert, die Energie $h\nu$ erhält.

Wäre man berechtigt, die Absorption wie die Emission der Röntgenstrahlen als einen Elementarakt anzusehen, so müßte man zugeben, daß die Röntgenstrahlen die Fähigkeit besitzen, die gesamte an ihrem Entstehungsorte verbrauchte Energie an einem anderen beliebig weit entfernten Orte des Raumes wieder freizugeben. Diese Behauptung fällt aber mit der Vorstellung der korpuskularen Ausbreitung der Strahlungsenergie zusammen. Nun hat man es bei diesen Experimenten nicht mit einzelnen Impulsen, sondern mit einer kontinuierlichen oder quasikontinuierlichen Röntgenstrahlung zu tun. Es ist kein zwingender Beweis zu erbringen, daß die Energie des sekundären Elektrons aus einem Röntgenimpuls stammt und nicht aus dem Strahlungsfelde allmählich akkumuliert worden ist.

---

[1]) Vorgetragen am 30. April 1924 im Solvay-Kongreß in Brüssel.

Zu der Zeit, wo der eine von uns[1]) zuerst den elementaren Photoeffekt an kleinen Zink- und Quecksilberteilchen beobachtet und untersucht hatte, wurde auch versucht, den Photoeffekt einzelner Röntgenimpulse nachzuweisen. Die Anordnung war aber nicht geeignet, einwandfreie Resultate zu liefern. Diese Versuche sind dann vor zwei Jahren (1923) von uns mit einer besseren Anordnung durchgeführt. Bevor der Comptoneffekt bekannt wurde, schienen unsere Ergebnisse eine wesentliche Stütze für die korpuskulare Natur der Strahlungsenergie zu bilden. Auch jetzt ergänzen sie die Behauptung, die der Comptoneffekt für die Bewegungsgröße aufstellt, auf die Energie.

2. Versuchsanordnung. Die einzelnen Röntgenimpulse, die zur Ausführung des Versuches notwendig waren, wurden in einer kleinen

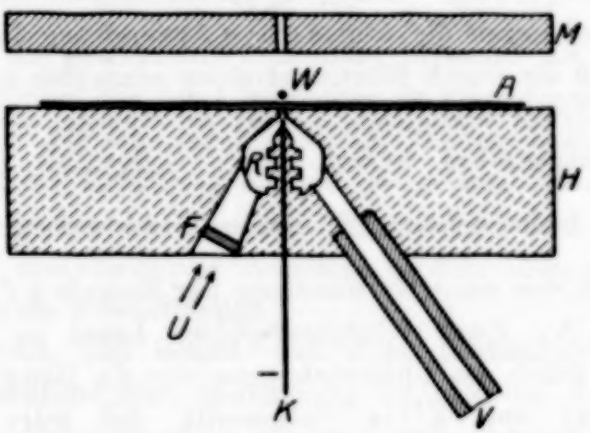


Fig. 1.

Röntgenröhre *R* aus Hartgummi erzeugt. Die Röhre stellte einen Hohlraum von 8 mm Durchmesser in einer großen Hartgummiplatte *H* dar. Als Kathode diente ein 0,2 mm dicker Aluminiumdraht *K* mit scharfer Spitze, die aus dem Hartgummi herausragte. Durch ein Flußspatfenster *F* wurde sie mit ultraviolettem Licht belichtet und gab Elektronen ab. Die feine Öffnung des Röntgenrohres (0,3 mm) wurde mit einer Aluminiumfolie *A* (0,005 mm dick) bedeckt, die als Antikathode benutzt wurde. Zwischen dem Draht *K* und der Folie *A* legten wir ein Feld von 10 bis 12 k V, das von einem Transformator mit Gleichrichter und Kapazität geliefert wurde. Die in der Aluminiumfolie *A* entstehenden Röntgenimpulse gingen durch die Folie in den auf Atmosphärendruck

[1]) A. Joffé, Beobachtungen über den elementaren Photoeffekt, Sitz.-Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss. 1. Februar 1913. St. Petersburg 1913.

gehaltenen Raum des Millikankondensators, wo ein ausbalanciertes Wismutteilchen W schwebte.

Das Teilchen wurde durch Reibung und ultraviolette Bestrahlung so stark positiv aufgeladen, daß es nicht mehr positive Ionen aus der Luft auffangen konnte. Eine Vergrößerung seiner Ladung war nur durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen von genügender Frequenz zu erzielen. Der Kondensator war ganz luftdicht abgeschlossen und durch zweifachen metallischen Schutz vor Temperaturschwankungen geschützt. Das Teilchen wurde gleichzeitig von uns beiden durch zwei senkrecht aufeinanderstehende Mikroskope beobachtet. Der Tisch, auf dem die ganze Anordnung aufgestellt wurde, stand auf drei Mikrometerschrauben. Durch schwache Neigung des Kondensators konnte das Teilchen genau auf die Stelle oberhalb der Öffnung des Röntgenrohres auf das Fadenkreuz beider Mikroskope gebracht werden. Durch genügenden Temperaturschutz konnten wir erreichen, daß das Teilchen stundenlang unbeweglich an derselben Stelle schwebte. Wurde dann das elektrische Feld an die Röhre angelegt, ohne daß die Spitze des Drahtes K mit ultraviolettem Licht bestrahlt wurde, so konnten wir im Verlauf von einigen Stunden niemals eine Aufladung des Teilchens W feststellen. Ebenso trat die Aufladung niemals ein, wenn die Spitze belichtet wurde, ohne daß gleichzeitig die Spannung an die Röhre angelegt worden war. Bisweilen konnten wir nur eine spotane Abnahme der positiven Ladung des Teilchens beobachten.

Wurde während einiger Stunden festgestellt, daß die Aufladung des Teilchens nicht ohne Röntgenimpulse eintritt, so wurde die Röntgenröhre in Gang gesetzt. Dann konnten wir in Zeitintervallen von 20 bis 40 Min. Verluste von einzelnen Elektronen an dem Teilchen beobachten.

Die Radien der Teilchen lagen zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ cm. Der Abstand des Teilchens von der Antikathode war etwa 0,2 mm, so daß der räumliche Winkel, unter welchem das Teilchen von der Antikathode aus gesehen wurde, 10^{-6} bis $2 \cdot 10^{-5}$ betragen konnte. Die Aufladung des Teilchens betrug 0,5 bis 3 Volt. Der Photostrom in der Röntgenröhre lieferte etwa 10^5 bis 10^4 Elektronen pro Sekunde.

3. Resultat. In der beschriebenen Anordnung hatten wir einzelne Röntgenimpulse, die in Zeitintervallen von etwa 10^{-3} sec aufeinanderfolgten. Unter dem Einfluß dieser Impulse gab das im Felde schwebende Wismutteilchen im Mittel einmal in 30 Minuten Elektronen ab, die bekanntlich jedesmal die gesamte Energie eines Röntgenimpulses absorbierten. Würde man annehmen, daß ein Elektron die durch das ganze

Teilchen durchgehende Energie absorbieren kann, so müßte auch dann noch die Energie des Röntgenimpulses in einem Raumwinkel von 10^{-5} konzentriert sein. Eine Akkumulation dieser Energie aus den 10^6 Impulsen, die in Zeitintervallen von 10^{-3} sec während 30 Minuten an dem Teilchen vorbeigingen, ist wohl durch unsere Erfahrungen auf dem Gebiete der Atomstrahlung ausgeschlossen. Besonders wenn man bedenkt, daß die angesammelte Energie $h\nu$ mit den Eigenschaften des Atoms mit seinen Eigenfrequenzen in keinem Zusammenhange steht.

Bleiben wir auf dem Boden des Energiesatzes, so dürfen wir behaupten: Die Energie eines Impulses wird innerhalb eines Raumwinkels von 10^{-5} abgegeben; folglich ist der ganze übrige Raum von der Energie dieses Impulses frei. Die hier beschriebenen Beobachtungen führen uns somit zu der Behauptung der korpuskularen Ausbreitung der Strahlungsenergie.

Im weiteren versuchen wir, den Millikanschen Kondensator durch eine Wilsonsche Kammer zu ersetzen. Auf diese Weise wird es möglich sein, die in einem großen Raumwinkel frei werdenden Elektronen und gleichzeitig ihre Geschwindigkeit zu messen. Sollte die Hypothese von Bohr, Slater und Kramers richtig sein, so muß es vorkommen, daß ein Röntgenimpuls gleichzeitig an verschiedenen Stellen Sekundärelektronen erzeugt, deren Gesamtenergie größer als $h\nu$ ist. Ein negatives Resultat würde aber die Gültigkeit des Energiesatzes für Strahlungsvorgänge bestätigen, der die Grundlage der hier beschriebenen Experimente bildet.

Zusammenfassung.

Die Beobachtung der Sekundärelektronen, die von einzelnen Röntgenimpulsen erzeugt werden, und die Tatsache, daß ihre Geschwindigkeit die Geschwindigkeit der Primärelektronen des Röntgenrohres erreicht, führen auf Grundlage des Energiesatzes zu der Behauptung, daß die Strahlungsenergie des einzelnen Impulses innerhalb eines Raumwinkels bleibt, der kleiner als 10^{-5} ist.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Über sekundäre Magnetkanalstrahlen.

Von **E. Goldstein** in Berlin.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 17. August 1925.)

In Gefäßteilen, die vom positiven Glimmlicht durchströmt werden, ruft ein Elektromagnet an Verengerungen des Lumens von der Anodenseite her entspringende sekundäre Magnetkanalstrahlen hervor, und zwar auch in ganz reinen elementaren Gasen. Die Strahlenbündel zeigen unter geeigneten Bedingungen sehr große Apertur. In ihnen entworfene Schatten bleiben geradlinig, auch wenn die Bündel bei geänderter Feldrichtung scheinbar um große Winkel abgelenkt werden. Tatsächlich wandert nur die Intensität in den unabgelenkt bleibenden Strahlen.

Schon vor längerer Zeit[1]) wurden im sogenannten positiven Glimmlicht, das frühere Autoren als nur durch die positive Elektrizität hervorgebracht ansahen, Strahlen negativ elektrischer Teilchen beobachtet. Stoßen zwei verschieden weite Teile eines Entladungsgefäßes aneinander, und tritt dabei in Richtung Anode → Kathode eine Verengerung ein, so werden bei genügender Gasverdünnung solche Strahlen bis zu großen Längen erkennbar. Sie werden neuerdings oft als „Striktionsstrahlen" bezeichnet. Bei einem Gefäß wie z. B. Fig. 1 geht das Bündel dieser Strahlen von x in den Anodenzylinder und durchsetzt schließlich dessen ganze Länge (bei entsprechender Gefäßlänge selbst bis zu 1 m und mehr).

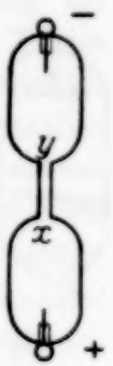


Fig. 1.

Solche Striktionsbündel lassen sich in einem und demselben Entladungsgefäß in beliebiger Anzahl erzeugen, wenn man zwischen Kathode und Anode die entsprechende Anzahl von Verengerungen des Röhrenlumens anbringt.

A priori war es denkbar, namentlich nach Auffindung der Kanalstrahlen und ihrer Deutung als Positivstrahlen, daß analog am Eingang des Kathodengefäßes von der Stelle y unter den gleichen Bedingungen ein Bündel positiver Strahlen ausgehen und in den Kathodenzylinder sich ausbreiten würde. Aber weder in Luft, noch in N, H, O oder He fand ich sie auf. Dagegen gelang es im Jahre 1908 Gehrcke und Reichenheim[2]) — indem sie nicht, wie bis dahin üblich, möglichst reine (elementare) Gase als Entladungssubstrat benutzten, sondern z. B. dem Wasserstoff absichtlich einen kleinen Zusatz von Halogenen (am besten Jod) beimengten —, an den Mündungen enger, in weitere Teile hineinreichender Röhrchen die bisher vermißten positiven Strahlen zu erzeugen,

[1]) E. Goldstein, Monatsber. Berl. Akademie 1874, S. 610, und 1876, S. 276.
[2]) E. Gehrcke und O. Reichenheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 217, 1908.

die dann als gut begrenzte, schwach divergente Bündel sich nach der Kathodenseite ausbreiten. Als Erklärung für dieses besondere Verhalten verunreinigter Gase sehen die Verff. die Tatsache an, daß in solchen Gasgemengen das Entladungspotential höher ist als in den reinen Komponenten. Gleichzeitig ist das zur Hervorrufung sichtbarer positiver Strahlen erforderliche Potential erheblich höher als das zur Erzeugung negativer Striktionsstrahlen genügende Gefälle.

Seither ist es unter Zuhilfenahme des Magnetfeldes mir selbst gelungen, auch bei möglichst reinen Gasen (z. B. N, H, O) die sekundären positiven Strahlen darzustellen und sie an beliebig gelegenen Verengungsstellen, und zwar von der zur Anode näheren Grenzstelle der Verengerung, der Entladungsbahn und dann nicht nur als enge Bündel, sondern auch in großen Aperturen zu erregen.

Fig. 2.

Früher hatte ich Erscheinungen beschrieben[1]), bei denen in einem Kathodengefäß (Zylinder, Kugel od. dgl.) aus seitlich in dasselbe einmündenden engen stromführenden Röhrchen, die einen Teil des Stromes aus der Anode aufnahmen, weiche positive Strahlen („S_1-Strahlen") hervortraten, die in allen Fällen sich zur Kathode bogig hinkrümmten und an ihr endeten (Fig. 2).

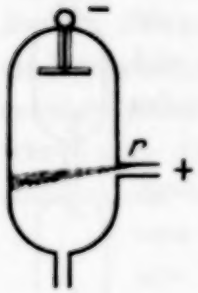


Fig. 3.

Neuerdings prüfte ich den Einfluß solcher Seitenröhrchen im Magnetfelde, besonders bei Wasserstoff. In letzterem Gase traten dann schön rosenrote Bündel aus den Mündungen der axialen oder naheaxialen Röhrchen r (Fig. 3) hervor, die aber entgegen der anfänglichen Erwartung durch die Lage der Kathode in ihrem Verlauf nicht beeinflußt wurden, sich auch überhaupt nicht krümmten, sondern stets geradlinig verliefen, und wenn die Kathode ihre Bahn kreuzte, sich über die erstere hinaus ausdehnten, bis sie die Glaswand trafen. Sie erscheinen je nach der Richtung des Magnetfeldes schwach nach oben bzw. nach unten geneigt. Die große Helligkeit der Bündel regte an, einen Glasfaden (z. B. 1 mm dick) als Schattenobjekt in sie einzubringen. Es zeigte sich hinter dem Glasfaden, d. h. an seiner von der Austrittsöffnung abgekehrten Seite, ein ganz dunkler schmaler, wenig divergenter, sehr gut begrenzter Schatten. Es liegen also auch hier wirkliche Strahlen vor, aber Strahlen

[1]) E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 64, 1902.

von viel größerer Geschwindigkeit bzw. Steifigkeit, als man sie in den S_1-Strahlen beobachtet, da in den letzteren ein fester, scheinbar neutraler oder positiv geladener Körper an seiner Vorder- wie an der Rückseite einen Schatten erzeugt, bzw. die Strahlen durch Abstoßung fortdrängt, während hier eine Abstoßung nicht bemerkbar ist. (Ein negativ geladener Körper zieht die S_1-Strahlen zu sich und läßt sie nicht weitergehen.) Es ist zu schließen, daß das Magnetfeld auch am positiven Glimmlicht (bzw. der Striktionsstelle) die Entladungsspannung zu beträchtlicher Höhe steigert; so daß die positiven Strahlen, die bei gewöhnlicher Entladungsspannung wenig sichtbar und wenig steif bleiben, dann hier die Helligkeit kräftiger Kanalstrahlen erreichen. Von Interesse ist auch das Verhalten des bei Einwirkung des Magnets entworfenen Schattens bezüglich seiner Richtung: während das Bündel, sei es bei Variieren der Richtung bzw. bei völliger Umkehrung der Feldrichtung, sich als Ganzes um beträchtliche Winkel nach oben oder unten schwenkt, behält der Schatten ungeänderte Lage. Wie bei gewissen früher beschriebenen Versuchen an Magnetkanalstrahlen[1]) ergibt sich auch hier, daß die Strahlen in Wirklichkeit ihre Richtung bei Drehung von r gegen die Kraftlinien oder Kommutierung des Feldes nicht ändern, sondern daß nur die Lage der maximalen Intensität dabei wandert. Die Strahlen bleiben also stets geradlinig. Vermutlich sind diese Strahlen ein Analogon der positiven Striktionsstrahlen von Gehrcke und Reichenheim. Sie mögen vorläufig positive Magnetstriktionsstrahlen, abgekürzt pos. M. S.-Strahlen oder nur p-Strahlen heißen.

In dem eben erörterten Versuche wurde anstatt des einfachen, die Mitte des Bündels kreuzenden Glasfadens ein horizontaler Doppelfaden eingeschaltet, dessen einander parallele Komponenten 5 mm voneinander abstanden, während der eine Faden etwas über, der andere etwas unter der Achse von r ($\perp$ zu ihr) verlief. Dann ging der eine Schatten etwas schräg nach oben, der andere etwas schräg nach unten, jeder behielt aber beim scheinbaren Auf- und Niederschwenken des ganzen Bündels seine Richtung ungeändert bei. Die zugehörigen aus r hervortretenden Strahlen sind also etwas divergent.

Gibt man dem Seitenrohr r verschiedene Neigungen gegen die Achse des Hauptrohrs und schaltet in dem letzteren einen Glasfaden g senkrecht zur Achse von r ein (Fig 4), so fällt der Schatten von g sehr nahe in die verlängerte Achse von r. Die Richtung der entstehenden Strahlen ist

[1]) E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 123, 1918.

also durch die Richtung des Seitenrohrs bestimmt. Ist das letztere nicht gerade, sondern z. B. im Bogen gekrümmt, oder winklig gestaltet, so wird die Richtung des Bündels bestimmt durch die Richtung des unmittelbar an den weiten Zylinder angrenzenden Rohrstücks.

Die Vermutung ergibt sich, daß mittels des Magnets auch an jeder gewöhnlichen nach dem „Spektralröhren"-Typ gebauten Röhre (zwei Zylinder oder Kugeln, durch ein gerades enges Rohrstück, „Kapillarrohr", verbunden) die M. S.-Strahlen am Eingang des Kathodenzylinders sich würden erzeugen lassen. In der Tat trat auch hier z. B. bei horizontaler, gegen die Axiallinie etwas schräger Lage der Rohrachse das

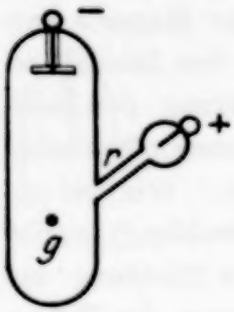


Fig. 4.

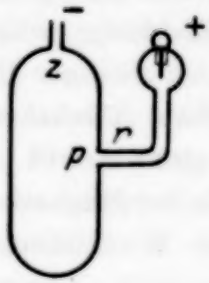


Fig. 5.

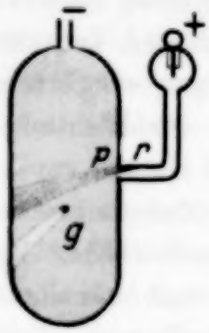


Fig. 6.

Fig. 7.

rosa M. S.-Bündel aus r hervor. Ein solches Bündel tritt an dieser Röhre sogar auch auf, wenn sie äquatorial gelagert ist. Das M. S.-Bündel ist dann schräg nach der jeweiligen „Normalseite" (die Seite, nach welcher die Gesamtentladung durch den Magneten im Kapillarrohr verschoben wird) gerichtet.

Ein allgemeineres Bild von dem Verhalten der Magnetkanalstrahlen resultiert bei Zylindergefäßen Z, an denen ein rechtwinklig umgebogenes Seitenrohr r mit einer z. B. 4 mm weiten Öffnung p angebracht war, wenn Z zwischen den Magnetpolen um seine Achse gedreht wurde. Wenn dann r zwischen den Magnetpolen rechts axial liegt und auch der Nordpol sich rechts befindet, so gehen von r rosa geradlinige Strahlen aus, die nach unten bis zum Boden der Röhre reichen und auch die Röhrenweite völlig erfüllen. In besonderer Helligkeit tritt inmitten dieser Strahlung das bisher allein bemerkte p-Bündel in geringer Apertur und nahezu axial gerichtet auf. Wird die Röhre aber um die Vertikale um 90° gedreht, so daß r hinten (äquatorial) liegt, so treten die rosa Strahlen in eine von oben nach unten schwach divergente Strahlenwand von geringer Breite zusammen, in welcher ein zu r paralleler, nahe bis zur Glaswand reichender Glasfaden g im leuchtenden Gasraum

und scharf auch an der in den Strahlen phosphoreszierenden Glaswand einen schmalen, schwach divergenten, bis zum Boden reichenden Schatten wirft. Wird r aus dieser Stellung etwas nach rechts (also gegen den Nordpol hin) gedreht, so dreht sich die Strahlenwand nach links, und umgekehrt. Dabei bleibt aber der Wandschatten in ungeänderter Lage stehen (bis er dadurch, daß g aus der Strahlenwand herausgedreht wird, erlischt). Wieder sieht man nur die Intensitätsverteilung wandern, nicht die Richtung der Strahlen selbst. Auch bleibt der Schatten wieder dabei geradlinig.

Für die ersterwähnte Stellung der Röhre wird die Gestalt des Schattens, in Richtung des Glasfadens gesehen, durch Fig. 6, und senkrecht dazu betrachtet, durch Fig. 7 dargestellt. Die Kombination beider Skizzen beweist, daß die Strahlen die ganze Weite der Röhre erfüllen.

Fig. 8.

Somit ergibt sich, daß von einer Striktionsanode nicht bloß ein schmales Strahlenbündel ausgeht, sondern eine Strahlung von sehr weiter Apertur. Innerhalb dieser Apertur wandert bei geänderter Richtung der Kraftlinien nur die Intensität der Strahlen. Wenn nun, wie anzunehmen, diese Strahlen gleicher Art sind, wie die positiven Striktionsstrahlen von Gehrcke und Reichenheim, worauf beruht es, daß diese Forscher nur Bündel von relativ geringer Apertur bemerkt haben? Die Erklärung dürfte, abgesehen von Unterschieden der Potentiale, wohl auch in der speziellen Röhrenform liegen, die Gehrcke und Reichenheim verwendet haben. Zur Erzeugung negativer Striktionsstrahlen kann man (Fig. 8) entweder Querschnittsänderungen durch Einschnürung der Entladungsröhre, wie bei a, oder durch Einsenkung engerer Röhrchen, wie bei b, benutzen. Viel charakteristischer und augenfälliger sind die Erscheinungen im letzteren Falle, wo die Querschnittsänderung eine ganz plötzliche ist. Die Vermutung liegt nahe, daß auch die positiven Striktionsbündel noch besser als an Einschnürungen an eingesenkten Röhrchen entstehen würden, wie Gehrcke und Reichenheim sie tatsächlich benutzt haben. Es zeigt sich jedoch, daß die p-Bündel, die z. B. bei der Röhre Fig. 8 an a zu erzeugen sind, viel weniger hell und viel dünner erscheinen, als die (bei umgekehrter Stromrichtung) aus b austretenden M. S.-Bündel.

Berlin-Schöneberg, Laboratorium der Universitäts-Sternwarte.

Die diamagnetische und die paramagnetische Drehung der Polarisationsebene [1]).

Von **R. Ladenburg** in Berlin-Dahlem.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Eingegangen am 31. August 1925.)

Außer dem gewöhnlichen Faradayeffekt, der auf der diamagnetischen Induktionswirkung des Feldes (der Larmorrotation der Elektronenbahnen) beruht, gibt es noch eine „paramagnetische Drehung der Polarisationsebene“: infolge der durch die Temperaturbewegung gestörten Einstellung der Elektronenbahnen im Felde ist die Anzahl der relativ zur Feldrichtung positiv und negativ rotierenden Elektronen verschieden. Die dadurch entstehende Drehung der Polarisationsebene wird auf Grund der Dispersionstheorie und der Langevinschen Theorie des Paramagnetismus berechnet; sie ist, im Einklang mit vorliegenden Erfahrungen über die Magnetorotation paramagnetischer Substanzen, charakterisiert durch ein dem gewöhnlichen Faradayeffekt bisweilen entgegengesetztes Vorzeichen, durch eine anders geartete, zur Eigenfrequenz unsymmetrische Frequenzabhängigkeit und durch eine starke Temperaturabhängigkeit (entsprechend dem Curieschen Gesetz des Paramagnetismus).

Die magnetische Drehung der Polarisationsebene ist bekanntlich — ebenso wie der Zeemaneffekt und der Diamagnetismus — auf Grund des Larmorschen Theorems angenähert berechenbar. Bezeichnet $\omega = -\frac{1}{2}\frac{e}{mc}H$ die Winkelgeschwindigkeit, mit der nach diesem Theorem die Bahnen gebundener Elektronen im Magnetfeld der Stärke H um die Feldachse rotieren [2]), ist ferner $\nu = \frac{2\pi c}{\lambda}$ die Frequenz einer linear polarisierten, parallel den magnetischen Kraftlinien fortschreitenden Lichtwelle, so haben die Brechungsquotienten der negativ bzw. positiv rotierenden Schwingungskomponenten dieser Lichtwelle auf Grund des Larmorschen Theorems die Werte

$$n_- = n(\nu + \omega) \text{ bzw. } n_+ = n(\nu - \omega).$$

---

[1]) Vorgetragen am 19. Juli auf dem Gautag des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hannover.

[2]) Das negative Vorzeichen hat zur Folge, daß die durch die Larmorrotation erzeugten Kraftlinien denen des äußeren Feldes entgegen wirken und in der Tat einen diamagnetischen Effekt hervorrufen.

Daher wird die in der Schichtdicke l eines magnetisierten Körpers stattfindende Drehung χ der Polarisationsebene, die ja der Differenz $n_- - n_+$ proportional ist, in erster Annäherung

$$\chi \equiv \frac{\nu l}{2c}\cdot(n_- - n_+) = \frac{\nu l}{c}\,\omega\,\frac{\partial n}{\partial \nu}. \qquad (1)$$

Diese Formel wurde zuerst von H. Becquerel[1]) auf Grund der Vorstellung abgeleitet, daß ein Magnetfeld einer „Ätherrotation" von der übrigens unbekannten Winkelgeschwindigkeit ω äquivalent sei, J. J. Larmor[2]) erkannte die oben angegebene Bedeutung von ω und begründete die Becquerelsche Formel in der angedeuteten Weise durch das später nach ihm benannte Theorem. Allerdings gilt dieses unter der Voraussetzung, daß die e/m-Werte aller sich bewegenden Teilchen gleich groß sind — dies aber ist bei nicht einatomigen Molekülen nicht der Fall — und daß zweitens die Kräfte, durch die die Elektronen gebunden werden, symmetrisch zur Richtung der Feldachse wirken. Auch diese Voraussetzung scheint für mehratomige Moleküle nicht erfüllt, deren Elektronen durch Coulombsche Kräfte gebunden sind; jedoch läßt sich bekanntlich die Formel (1) bei Vernachlässigung des Einflusses des Magnetfeldes auf die ultraroten Eigenfrequenzen auch aus der klassischen Dispersionstheorie ableiten[3]) [vgl. Gleichung (2) S. 902], und die dabei verwendeten quasielastisch gebundenen, isotropen Oszillatoren genügen der genannten zweiten Voraussetzung des Larmorschen Theorems[4]).

Die Formel (1) stellt nun tatsächlich die Erscheinungen der Magnetorotation auch bei Molekülen in vielen Fällen weitgehend quantitativ dar, sowohl in ihrer Abhängigkeit von ν als auch ihrem absoluten Werte nach.

Tabelle 1 gibt als Beispiel[5]) einen Vergleich der an Wasserstoff gemessenen Werte[6]) von χ und von $\nu\frac{\partial n}{\partial \nu} = \lambda\frac{\partial n}{\partial \lambda}$ für verschiedene Werte

---

[1]) C. R. **125**, 679, 1897.

[2]) Aether and Matter, Cambridge 1900, S. 352/53.

[3]) Siehe G. F. Fritz Gerald, Proc. Roy. Soc. London **63**, 31, 1898.

[4]) Hierin kann man wiederum die Nützlichkeit des Bildes der „virtuellen Oszillatoren" erkennen. Die Elektronen der Atome und Moleküle verhalten sich eben bezüglich ihrer Reaktion auf eine äußere Lichtwelle, d. h. für die Erscheinungen der Absorption und Dispersion usw., weitgehend wie quasielastisch gebundene Oszillatoren, deren Eigenfrequenzen gleich den „Sprungfrequenzen" der Bohrschen Elektronen sind [vgl. auch die Begründung der Gleichung (2), S. 902].

[5]) Andere Beispiele siehe etwa bei U. Meyer, Ann. d. Phys. **30**, 629, 1909.

[6]) Vgl. J. F. Sirks, Phys. ZS. **14**, 342, 1913, bzw. M. Kirn, Ann. d. Phys. **64**, 572, 1921. Die Magnetorotationsmessungen von Sirks sind allerdings beim

Tabelle 1.

Rotationsdispersion des Wasserstoffs.

$\lambda . 10^7$	$q = \lambda \cdot \frac{\partial n}{\partial \lambda} \cdot 10^6$	$\frac{q}{q_{4047}}$	$\frac{\chi}{\chi_{4047}}$	Δ in Proz.
589,3	0,0625	0,445	0,447	+ 0,8
578,0	0,06477	0,460	0,465	+ 1,1
435,8	0,11937	0,843	0,848	+ 0,6
404,7	0,1409	1,000	1,000	—
366,5	0,17628	1,25	1,233	— 1,3
313,0	0,25496	1,813	1,80	— 0,7
280,5	0,33316	2,362	2,395	+ 1,3
265,4	0,38290	2,74	2,77	+ 1,1
253,7	0,42992	3,054	3,12	+ 2,1
248,2	0,45517	3,234	3,32	+ 2,5

von λ zwischen 589 und 248 mμ und zeigt die der Gleichung (1) entsprechende Proportionalität dieser Größen.

Ferner folgt aus Gleichung (1) unmittelbar die außerordentlich große, mit ν stark variierende Drehung nahe einer Absorptionslinie, wie sie von Voigt aus der Dispersionstheorie abgeleitet, gleichzeitig von Macaluso-Corbino in der unmittelbaren Nachbarschaft der D-Linien aufgefunden und seitdem vielfach untersucht wurde. Schließlich kann man wie bekannt, mittels Gleichung (1) aus den gemessenen Werten von χ und $\frac{\partial n}{\partial \nu}$ die spezifische Elektronenladung e/m berechnen [1]). Die so gefundenen e/m-Werte sind für eine Reihe verschiedenartiger Substanzen in Tabelle 2 zusammengestellt [2]). Die Abweichungen dieser Werte von der wahren spezifischen Ladung langsam bewegter Elektronen sind wahrscheinlich nur zum kleinsten Teil durch die Wirkung des Magnetfeldes auf die

Tabelle 2.

e/m aus der Magnetorotation.

Wasserstoff	$1{,}68 . 10^7$	Benzol	1,01
Wasser	1,58	Steinsalz	1,51
Schwefelkohlenstoff	0,76	Sylvin	1,42
Äthyljodid	1,12	Flußspat	1,21
α-Monobromnaphthalin	0,95		

Druck von 82 Atmosphären, die Dispersionsmessungen von Kirn beim Druck einer Atmosphäre ausgeführt, doch ist nach den Versuchen von L. H. Siertsema und M. de Haas (Phys. ZS. **14**, 568, 1913) die Dispersion des Wasserstoffs innerhalb 1 Proz. Genauigkeit vom Druck bis 72 Atmosphären unabhängig.

[1]) Vgl. L. H. Siertsema, Arch. Néerl. (2) **6**, 285, 1901; U. Meyer, Ann. d. Phys. **30**, 629, 1909; R. A. Castlemann und E. O. Hulburt, Astrophys. Journ. **54**, 45, 1921.

[2]) Zum Teil nach neueren Messungen von χ und $\frac{\partial n}{\partial \nu}$ neu berechnet.

Schwingungen und Rotationen der Atome selbst (die ultraroten Eigenfrequenzen) zu erklären, die ja bei Ableitung der Gleichung (1) unberücksichtigt bleiben; denn diese Wirkung spielt für die vorliegende Frage nur eine untergeordnete Rolle.

Vielmehr werden jene Abweichungen zum großen Teil darauf beruhen, daß die magnetisch beeinflußten, optisch wirksamen Elektronen nicht vollständig isotrop gebunden sind (wie man z. B. aus der Depolarisation der Streustrahlung weiß) und daß daher die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Larmorschen Theorems nicht exakt erfüllt sind. Ferner wird man auch für die Elektronen freier Atome (bzw. der Ionen der Kristalle NaCl, KCl usw.) quantitative Abweichungen von Gleichung (1) infolge der anomalen Larmorrotation (des anomalen Zeemaneffekts) erwarten; im allgemeinen ist ja die Larmorfrequenz ω mit dem Landéschen Aufspaltungsfaktor g zu multiplizieren.

Auf jeden Fall hat man in der durch Gleichung (1) gekennzeichneten Magnetorotation eine diamagnetische Induktionswirkung des Feldes zu sehen, da ja der Diamagnetismus ebenfalls auf der Larmorrotation der Elektronenbahnen beruht. Neben dieser diamagnetischen Drehung der Polarisationsebene gibt es aber noch eine ganz anders geartete Drehung paramagnetischer Atome, wie früher schon mehrfach diskutiert[1]), aber meist, speziell von Voigt, bestritten worden ist. Doch haben in neuerer Zeit R. W. Roberts, J. H. Smith und S. S. Richardson[2]) darauf hingewiesen, daß die negative magnetische Drehung von Fe- und Co-Salzlösungen und die anomale Rotationsdispersion (vgl. S. 903 u. 904) von Co- und Ni-Salzlösungen wohl irgendwie mit deren Paramagnetismus in Zusammenhang stünde; ferner hat J. Dorfmann[3]) die anomale Rotations-

---

[1]) Vgl. H. Becquerel, Ann. chim. phys. (5) **12**, 1, 1877, speziell S. 51 ff.; P. Drude, Lehrb. d. Optik, 2. Aufl., S. 413 ff., 1906; H. A. Lorentz, Enzykl. d. Math. Wiss. V, 22, S. 252, 1909; R. W. Wood, Physical Optics (New edition) S. 499 ff., 1911; W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, S. 20, 1908; Hdb. d. El. u. d. Magn. IV, S. 405, 1915.

[2]) Phil. Mag. **44**, 917, 1922; R. W. Roberts, ebenda **49**, 397, 1925. Daselbst wird u. a. die wichtige Beobachtung mitgeteilt, daß die im Sichtbaren positive Drehung von Co-Salzlösungen im Ultraviolett (auf der violetten Seite des charakteristischen Absorptionsbandes) negative Werte annimmt, und es wird darauf aufmerksam gemacht, daß die Drehung der gelösten Substanz sich natürlich aus der — positiven — Drehung des Anions und der — eventuell negativen — Drehung des Kations zusammensetzt [was übrigens schon H. Becquerel (a. a. O., S. 64) betont hat].

[3]) ZS. f. Phys. **17**, 93, 1923. Auf diese Arbeit hat mich erst nach dem Vortrag vorliegender Überlegungen auf dem Gautag in Hannover Herr Akademiker

dispersion von flüssigem Sauerstoff, von Lösungen der Salze seltener Erden usw. durch die paramagnetischen Eigenschaften dieser Substanzen, speziell durch die Bevorzugung der einen Umlaufsrichtung der Elektronen vor der anderen, in anschaulicher Weise graphisch gedeutet.

In der Tat beruht ja der Paramagnetismus nach Langevin auf einer durch die unregelmäßige Temperaturbewegung gestörten Einstellung von Elektronenbahnen in die Richtung des Magnetfeldes. Man kann sagen, daß in paramagnetischen Substanzen die Zahl der um die positive Feldrichtung in negativem Sinne rotierenden (negativen) Elektronen pro Kubikzentimeter größer ist als die Zahl der in positivem Sinne rotierenden. Indem man diesen in einem bestimmten Sinn umlaufenden, strahlungslosen Elektronen $N_\pm$, den Trägern des Paramagnetismus, zirkulare „Ersatzoszillatoren“ $\mathfrak{N}_\pm$, ähnlich wie bei Ladenburg-Reiche[1]) — bzw. „virtuelle Oszillatoren“ nach Bohr — zuordnet, die nur auf gleichsinnig zirkulare Schwingungen ansprechen sollen, erhält man aus der klassischen Dispersionstheorie Brechungsquotienten der positiv und negativ rotierenden Schwingungskomponenten der Lichtwelle, die sich außer durch die Frequenz $(\nu \mp \omega)$ auch noch durch die bezügliche Anzahl der „Dispersionselektronen“ $\mathfrak{N}_+$ und $\mathfrak{N}_-$ unterscheiden. In der Voigtschen Schreibweise ergibt sich so in genügender Annäherung außerhalb des Absorptionsgebietes die Formel

$$\frac{n_\pm^2 - 1}{n_\pm^2 + 2} = \frac{1}{3} \sum_i \frac{\varrho_{i,\pm}}{\nu_i^2 - \nu^2 \pm 2\nu\omega}, \tag{2}$$

wobei $\varrho_i = 4\pi \mathfrak{N}_i e^2/m$ und ν_i die Eigenfrequenz der Elektronengruppe i ist. Durch Berechnung der Differenz $n_- - n_+$ folgt daher angenähert

$$\chi \equiv \frac{\nu l}{2c}(n_- - n_+) = \frac{\nu l (n^2+2)^2}{36 c n}\left[\sum_i \frac{(\varrho_{i,-} + \varrho_{i,+}) \cdot 2\nu\omega}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 - 4\nu^2\omega^2} + \sum_i \frac{(\varrho_{i,-} - \varrho_{i,+}) \cdot (\nu_i^2 - \nu^2)}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2 - 4\nu^2\omega^2}\right]. \tag{3}$$

Der erste Summand der eckigen Klammer liefert den im allgemeinen berechneten Betrag der Magnetorotation — der übrigens mit (1) übereinstimmt —, wenn man wie üblich $\varrho_{i,-} = \varrho_{i,+} = \varrho_i$ setzt. Zu diesem diamagnetischen Anteil tritt jedoch in Substanzen mit paramagnetischen Elektronengruppen, in denen $\varrho_{i,-} - \varrho_{i,+}$ von Null verschieden ist, der

---

A. Joffé freundlicherweise aufmerksam gemacht, so daß ich sie beim Vortrag leider nicht zitiert habe.

[1]) Die Naturwissenschaften **10**, 584, 1923 (Bohrheft).

durch den zweiten Summanden dargestellte Anteil. Auf Grund der Langevinschen Theorie des Paramagnetismus kann man

$$\mathfrak{N}_{\pm} = 2\,\mathfrak{N} \int_0^{\pi/2} e^{\mp a \cos\vartheta} \cdot \sin\vartheta \cdot \cos\vartheta \, d\vartheta \tag{4}$$

setzen, mit $a = \frac{\mu H}{kT}$; dabei bedeutet ϑ den Winkel zwischen Bahnachse der Elektronen und positiver Feldrichtung, μ das magnetische Moment der zirkularen Oszillatoren, k die von Planck eingeführte sogenannte Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur. Die im Winkelbereich zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegende Elektronenzahl ist dabei mit $\cos\vartheta$ multipliziert, dem Umstande gemäß, daß die Oszillatoren um so stärker ansprechen, je kleiner ϑ ist. Aus (4) ergibt sich

$$\mathfrak{N}_- + \mathfrak{N}_+ = 2\,\mathfrak{N}, \qquad \mathfrak{N}_- - \mathfrak{N}_+ = \frac{4}{3}\,\mathfrak{N}\frac{\mu H}{kT},$$

und der spezifisch paramagnetische Anteil der Magnetorotation [der zweite Summand der eckigen Klammer der Gleichung (3)] erhält den Wert

$$\frac{4H}{3kT} \sum_i \frac{\mu_i \varrho_i}{\nu_i^2 - \nu^2}, \tag{3a}$$

wenn man im Nenner $4\nu^2\omega^2$ gegen $(\nu_i^2 - \nu^2)^2$ vernachlässigt, d. h. nur das Gebiet außerhalb der Zeemankomponenten betrachtet [1]).

---

[1]) Vom heutigen quantentheoretischen Standpunkt aus wird man — worauf mich Herr W. Pauli jr. hinwies — nicht den einzelnen Oszillatoren, sondern nur einem bestimmten Quantenzustand ein magnetisches Moment zuerkennen, und zwar kommt im vorliegenden Fall praktisch nur der Normalzustand in Betracht. Dabei erhält man die quantentheoretische Deutung der im Text abgeleiteten Formeln, indem man die Zahlen $\mathfrak{N}$ durch den entsprechenden quantentheoretischen Ausdruck ersetzt, der die „Stärke der Oszillatoren" nämlich im wesentlichen die Übergangswahrscheinlichkeit des der Frequenz ν_i korrespondierenden Quantensprungs enthält (vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921). Man findet dann, wie mir Herr Pauli weiterhin mitteilte, daß die strahlungslosen Elektronen zwar im allgemeinen auf gleich- wie auf gegensinnig zirkulare Schwingungen ansprechen können, aber in verschiedener Stärke. Ihre Differenz ist für die Magnetorotation maßgebend, hat aber — im Gegensatz zur klassischen Rechnung — bemerkenswerterweise ein verschiedenes Vorzeichen, je nachdem der entsprechende Quantensprung einer Änderung der inneren Quantenzahl $\Delta j = 0$ oder $= +1$ entspricht. Für jede quantenmäßig erlaubte Orientierung ist die genannte Differenz bestimmt durch die „Stärke" der Oszillatoren, die den beiden von dem betrachteten Zustand ausgehenden zirkularen σ-Komponenten $\Delta m = +1$ und $\Delta m = -1$ entsprechen; ihr Wert kann den bekannten Regeln für die Intensität der Zeemankomponenten entnommen werden. Ferner hat man die im Text mit μ_i bezeichnete Größe durch das Moment μ des Atoms zu ersetzen und in üblicher Weise an Stelle von $\frac{1}{3}\frac{\mu H}{kT}$ mit der Boltzmannschen Verteilung über die verschiedenen richtungsgequantelten Orientierungen zu rechnen.

Charakteristisch für diese „paramagnetische Drehung der Polarisationsebene ist daher: 1. daß in gewissen Spektralgebieten eine negative Drehung auftreten kann, die bei Fe- und Co-Lösungen sowie einigen Salzen der seltenen Erden usw. beobachtet ist [1]); natürlich setzt sich die an einer Substanz beobachtete Gasamtdrehung aus dem diamagnetischen und dem paramagnetischen Anteil der einzelnen Elektronengruppen der beteiligten Atome (bzw. Ionen) und Moleküle, und zwar in erster Annäherung additiv gemäß Gleichung (3) zusammen. Außerhalb der Zeemankomponenten ist der diamagnetische Anteil stets positiv, der paramagnetische positiv oder negativ, je nachdem $\nu <$ oder $> \nu_i$ ist, wobei außerdem das Vorzeichen nach Paulis quantentheoretischen Überlegungen davon abhängt, ob $\Delta j = 0$ oder $= +1$ ist (s. Anm. 1, S. 903).

Das zweite Merkmal der paramagnetischen Drehung ist ihr unsymmetrischer Verlauf zu beiden Seiten einer Eigenfrequenz, ähnlich dem des Brechungsquotienten selbst — im Gegensatz zum symmetrischen Verlauf der diamagnetischen Drehung, die proportional $\frac{\partial n}{\partial \nu}$, also in erster Annäherung proportional $\frac{1}{(\nu_i^2 - \nu^2)^2}$ ist [vgl. den ersten Summanden der Klammer in Gleichung (3)], wie es der bekannte Verlauf des Macaluso-Corbinoeffekts nahe den Absorptionslinien von Dämpfen lehrt. Der durch den Ausdruck (3a) dargestellte asymmetrische Verlauf ist an flüssigem

---

[1]) Vgl. die obengenannten Untersuchungen von Roberts, Smith und Richardson an Co- und Ni-Salzlösungen, ferner die von G. J. Elias (Ann. d. Phys. **35**, 298, 1911) an Salzen seltener Erden. Die negative Drehung von Fe-Salzlösungen ist seit Verdets grundlegenden Versuchen (1858) bekannt und oft diskutiert worden (vgl. besonders H. Bequerel, Ann. chim. phys. (5) **12**, 1, 1877, spez. S. 51 ff.), ihre Abhängigkeit von der Frequenz scheint bisher systematisch nur an Ferricyankalium untersucht worden zu sein (vgl. L. H. Siertsema, Commun. Leiden Nr. 62, 1900; Nr. 76, 1901), wobei sich gerade auf der langwelligen Seite des Absorptionsstreifens eine negative, mit wachsendem Abstand von der Eigenfrequenz abnehmende Drehung ergab; hier müßte also nach Paulis quantentheoretischen Überlegungen in Anm. 1 $\Delta j = +1$ sein. Andererseits ist die stets positive Drehung dünner Eisenschichten (Kundteffekt) häufig als Gegenbeispiel einer spezifischen Wirkung magnetischer Substanzen hervorgehoben worden — aber mit Unrecht, denn abgesehen davon, daß nach obigen Darlegungen das Vorzeichen der Drehung nicht ausschlaggebend ist, darf man die Wirkung von Ionen in Lösung gewiß nicht ohne weiteres auf die der Atome der Kundtschen Eisenschichten übertragen. Ob die negative Drehung des $TiCl_4$ auf Grund der hier entwickelten Theorie zu deuten ist, kann erst entschieden werden, wenn an demselben wirklich reinen Präparat genaue Messungen der Suszeptibilität und der Magnetorotation vorliegen.

Sauerstoff und an vielen gefärbten Lösungen [1]) besonders der Salze seltener Erden und des Co beobachtet worden [2]) und wird als „anomale Rotationsdispersion“ bezeichnet [3]). Man hat verschiedentlich versucht, diesen Verlauf der Rotationsdispersion durch die Drudesche „Theorie der Molekularströme“ darzustellen. In der Tat liefert diese Theorie eine Formel, die (in etwas anderer Bezeichnungsweise als bei Drude) ebenso wie (3a) den Ausdruck $\frac{\mu_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$ enthält, sie beruht auch, wie schon der Titel „Theorie der Molekularströme“ lehrt, auf ähnlicher Grundlage wie die hier entwickelten Überlegungen, nämlich auf der Beeinflussung des Brechungsquotienten durch rotierende Ionen. Doch glaubte Drude, daß seine Theorie nicht nur auf paramagnetische, sondern auch auf diamagnetische Substanzen anwendbar sei, indem bei letzteren die Molekularströme durch Induktion entstehen sollten, außerdem neben negativen auch positive Elektronen angenommen wurden; so hat Drude auch den Langevinschen Temperatureinfluß nicht in Rechnung gesetzt.

Damit kommen wir zu dem dritten besonders charakteristischen Merkmal der paramagnetischen Drehung, der starken Temperaturabhängigkeit, die ganz analog dem Curieschen Gesetz des Paramagnetismus ist, während die diamagnetische Drehung i. a. nur unbedeutend und sekundär von der Temperatur abhängt. Tatsächlich hat Elias (a. a. O.) einen derartigen starken Temperatureinfluß qualitativ an festen und gelösten Salzen seltener Erden beobachtet und in einem Fall sogar eine Proportionalität der Drehung mit $1/T$ vermutet.

Zur genaueren Prüfung der vorliegenden Überlegungen und der abgeleiteten Formeln sind weitere Untersuchungen der paramagnetischen

---

[1]) Hier zeigt sich wieder der früher vom Verf. gefundene Zusammenhang (vgl. ZS. f. Elektrochem. **26**, 270, 1920) zwischen Färbung, Paramagnetismus und „unvollständigen Zwischenschalen“ (edelgasunähnlichen, unsymmetrischen Elektronengruppen, die eine Vorzugsrichtung besitzen, die sich im Magnetfeld einzurichten bestrebt ist). Man kann nunmehr schließen, daß auch die stark gefärbten Substanzen Lackmus und Anilinblau, die nach Schmauss (s. Anmerkung 2) asymmetrische Rotationsdispersion zeigen, paramagnetische Elektronengruppen besitzen, deren Eigenfrequenzen eben an jenen Stellen des asymmetrischen Verlaufs der Rotationsdispersion liegen.

[2]) Vgl. A. Cotton, Ann. chim. phys. (7) **8**, 347, 1896; A. Schmauss, Ann. d. Phys. **2**, 280, 1900; **8**, 842, 1907; **10**, 853, 1903; R. W. Wood, Phys. ZS. **6**, 417, 1905; **9**, 148, 1908 (Wood beobachtet hier gleichzeitig Dichroismus, der ja von unserer Theorie der paramagnetischen Drehung unmittelbar gefordert wird); G. J. Elias, Ann. d. Phys. **35**, 298, 1911; R. W. Roberts, Phil. Mag. **49**, 397, 1925.

[3]) Vgl. dazu die oben zitierte Deutung Dorfmanns, mit der unsere hier entwickelten Anschauungen ganz übereinstimmen.

Drehung erforderlich[1]), die bei erschöpfender Diskussion der verschiedenen Anteile der einzelnen Elektronengruppen vielleicht die Berechnung der magnetischen Momente der Atome, speziell bei Gasen und Dämpfen ermöglichen werden. Immerhin scheint bereits durch die voranstehenden Überlegungen eine spezifische paramagnetische Drehung der Polarisationsebene und damit eine neue, optische Wirkung der paramagnetisch eingestellten Atome erwiesen. Deshalb liegt es weiterhin nahe, bei geeigneten Substanzen auch nach einer transversalen paramagnetischen Doppelbrechung zu suchen, die bisher nicht beobachtet worden ist[1]).

[1]) Derartige Versuche werden zurzeit im hiesigen Institut vorbereitet.

Zur Photochemie photographischer Schichten.

Von **F. Weigert** in Leipzig.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1925.)

Ein direkter Versuch zeigte, daß in milchig trüben Systemen, wie sie die photographischen Schichten für Entwicklung (Halogensilber-Gelatine-Emulsionen) darstellen, ein eingeführter indifferenter Farbstoff eine geringere Verstärkung der Lichtabsorption bewirkt als in dem reinen Dispersionsmittel derselben Schichtdicke. Eine Hypothese, welche im Gegensatz hierzu eine bedeutende Verstärkung der Absorption in den trüben Systemen annimmt, ist die wichtigste Grundlage einer Reihe von Schlußfolgerungen, die Eggert und Noddack aus ihren photochemischen Versuchen an photographischen Schichten ziehen. Der Nachweis der Ungültigkeit dieser Hypothese entzieht daher diesen Schlüssen den Boden und zeigt, daß von den Forschern das Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz bei den photographischen Systemen nicht bestätigt wurde.

§ 1. Eggert und Noddack haben in zwei neueren, ausführlichen Veröffentlichungen[1]) ihre Versuche zum Nachweis des Quantengesetzes, die sie früher nur auf die photographischen Bromsilberplatten angewendet hatten, auf weitere photographische Schichten ausgedehnt, die aus Chlorsilber- und Jodsilberemulsionen sowie aus den silberreichen Emulsionen bestehen, welche für die photographischen Auskopierprozesse benutzt werden. Der Verfasser beschäftigt sich seit der gleichen Zeit wie Eggert und Noddack mit seinen Mitarbeitern mit ähnlichen Problemen[2]). Die Schlüsse, welche aus den Versuchen von beiden Seiten gezogen wurden, weichen voneinander ab, und es wurde in einer Reihe von Veröffentlichungen die Angelegenheit theoretisch und experimentell immer eingehender behandelt[3]), worauf hier verwiesen sei.

§ 2. Was die photographischen Schichten für Entwicklung anbetrifft, so sind die Ergebnisse der quantitativen Versuche, die mit verschiedenen Methoden durchgeführt wurden, bei Eggert und Noddack im allgemeinen dieselben wie die vom Verfasser gefundenen. Die Unterschiede liegen im wesentlichen in ihrer Deutung. Es ist jetzt experimentell sicher auch von Eggert und Noddack festgestellt, daß die bei Bestrahlung von den photographischen Schichten absorbierte Gesamtenergie quantenmäßig größer ist als die direkt (ohne Entwicklung!) photochemisch entstandene Anzahl von Silberatomen. Ich schloß daraus einfach, daß bei den photographischen

[1]) J. Eggert und W. Noddack ZS. f. Phys. **31**, 922, 942, 1925.

[2]) F. Weigert und W. Schoeller, Berl. Akad. Ber. 1921, S. 641; W. Schoeller, Diss. Leipzig 1921; E. Schubert, Diss. Leipzig 1923.

[3]) Eggert u. Noddack, Berl. Akad. Ber. 1921, S. 631; Weigert, ZS. f. phys. Chem. **99**, 499, 1922; Eggert u. Noddack, Berl. Akad. Ber. 1923, S. 116; Weigert, ZS. f. Phys. **18**, 232, 1923; Eggert und Noddack, ebenda **20**, 299, **21**, 264, 1924.

Entwicklerschichten das Einsteinsche Äquivalentgesetz nicht bestätigt ist. Eggert und Noddack nehmen bei den Entwicklerschichten an, daß nur ein kleiner Bruchteil der absorbierten Energie photochemisch wirksam ist. Der größere Teil soll thermisch durch einen gelben Farbstoff der Gelatine absorbiert sein. Die experimentelle Grundlage dieser Annahme ist aber nicht die Bestimmung der Extinktion der fixierten Platten, die praktisch nicht merklich gelb gefärbt erscheinen, sondern es wird aus der Form der Absorptionskurven der Emulsion und aus der gemessenen Extinktion dicker Gelatineschichten und von reinem Halogensilber im langwelligen Spektralgebiet gefolgert, daß der Weg, den das Licht bei Gegenwart der Halogensilberkörner innerhalb der gelbgefärbten Gelatine zu durchlaufen hat, wegen der häufigen Reflexionen in dem dispersen System sehr viel länger ist als die wahre Schichtdicke. Diese nur indirekt experimentell geprüfte Annahme ist für Eggert und Noddack die wichtigste Grundlage fast aller aus den Versuchen abgeleiteten theoretischen Folgerungen.

§ 3. In seiner letzten Mitteilung [1]) versuchte der Verfasser zu zeigen, daß die Annahme einer verstärkten Absorption der Gelatine in den Halogensilberemulsionen zur Erklärung der Absorptionskurven nicht notwendig ist. Zu den dort erwähnten Gründen kommen jetzt, wo Eggert und Noddack diese Vorstellung auch auf die Auskopieremulsionen übertragen, über die der Verfasser seit 7 Jahren sehr zahlreiche optische Erfahrungen gesammelt hat, zwei neue Gründe, welche in demselben Sinne sprechen. Die Auskopierschichten sind nämlich bis ins Ultraviolett hinein annähernd durchsichtig und nicht milchig trübe wie die Bromsilbergelatineschichten. Die dispersen Halogensilberteilchen sind sehr viel kleiner als die relativ groben Bromsilberkörner. Die Durchsichtigkeit allein beweist, daß der geometrische Strahlengang in der Auskopierschicht nicht gegen den in einer ausfixierten Gelatineschicht verändert wird. Es findet also keine merkliche mehrfache Reflexion an den Chlorsilberteilchen statt, die einen verlängerten Strahlenweg und eine verstärkte Absorption bedingen würde. Zu demselben Schluß führt auch die Tatsache, daß linear polarisiertes Licht in der Schicht nicht depolarisiert wird, was direkt durch die Existenz des Polarisationseffektes [2]) gerade in diesen Systemen nachgewiesen wird. Nur wenige unregelmäßige Reflexionen würden eine vollkommene Depolarisation bewirken.

---

[1]) ZS. f. Phys. **18**, 235, 1923.

[2]) F. Weigert, Ann. d. Phys. **63**, 681, 1920.

§ 4. Ein direkter experimenteller Beweis für das Nichtvorhandensein einer verstärkten Extinktion der gelblich gefärbten Gelatine auch bei den grobkörnigen Entwickleremulsionen kann nun dadurch erbracht werden, daß eine bekannte Menge eines nur optisch absorbierenden Farbstoffs in die Schichten hineingebracht wird. Eine Bromsilbergelatineplatte 9/12 wird in vier Streifen zerschnitten, von denen zwei ausfixiert, gewässert und getrocknet werden. Dann wird je ein fixierter und ein unfixierter Streifen gemeinsam in einer gelben Farbstofflösung gebadet, die keine Adsorptionsverbindung mit dem Halogensilber bildet. Wenn nun die Annahme von Eggert und Noddack, die einen etwa 30 mal längeren Lichtweg in der Emulsion vorsieht, zu Recht bestehen würde, dann müßte durch diese Anfärbung die Bromsilbergelatineschicht ihre Absorption ungeheuer viel stärker erhöhen als die gleich dicke ausfixierte Halogensilberfreie Gelatineschicht. Der Versuch hat dagegen bei vier verschiedenen Plattensorten ergeben, daß die Absorptionszunahme in den Halogensilberschichten sogar etwas kleiner ist. Ein die Absorption verstärkender längerer Strahlenweg als in einer Gelatineschicht derselben Dicke ist also auch bei den grobkörnigen Entwicklerschichten nicht vorhanden.

§ 5. Die Ausführung des Versuches geschah auf folgende Weise: Es wurden verschiedene Plattensorten untersucht.

A. Perutz-Chlorbromsilber-Diapositivplatte.

B. Agfa-Spezial-Platte.

C. Eine Reproduktionsplatte des Handels („Winther-Strichplatte").

D. Eine farbenempfindliche Momentplatte der Handels („Winther-Violett").

Sie wurden in je vier Streifen Nr. 1, 2, 3, 4 zerschnitten, von denen 3 und 4 ausfixiert und 2 und 3 angefärbt wurden, Nr. 1 blieb unverändert. Als Farbstofflösung wurde passend verdünntes Filtergelb (Hoechst) in Wasser benutzt, worin die Plattenstreifen 2 und 3 je 5 Minuten belassen wurden. Sie werden dadurch deutlich gelb gefärbt. Es mußte nun der Nachweis geliefert werden, daß in den unfixierten und in den fixierten Plattenstreifen nach dem Anfärben dieselbe Farbstoffmenge enthalten ist. Dies wurde so gezeigt, daß nach Beendigung sämtlicher Messungen die Streifen im Wasser belassen wurden, wodurch in etwa 10 Minuten der Farbstoff quantitativ ausgewaschen war. Die Extinktion des Waschwassers wurde dann im Spektralphotometer von König-Martens für das Quecksilber-Blau, 436 mμ, die allein untersuchte Farbe, gemessen und in bekannter Weise auf die Extinktion umgerechnet, die ein solcher Streifen von 2 . 12 cm = 24 cm² bei gleichmäßiger Färbung mit der

im Waschwasser gefundenen Farbstoffmenge zeigen würde. In der folgenden Tabelle ist die Extinktion der wässerigen Lösung E_W für die

Tabelle 1.

	A_2	A_3	B_2	B_3	C_2	C_3	D_2	D_3
E_W . . .	0,93	0,90	1,20	1,14	0,86	0,88	0,93	0,93
E_p . . .	—	1,20	—	1,05	—	0,93	—	1,01

acht Streifen (von denen Nr. 2 immer das Halogensilber enthielt) eingetragen, während E_p die photographisch bestimmte Extinktion des ausfixierten gefärbten trockenen Streifens (Nr. 3) vor dem Auswässern angibt.

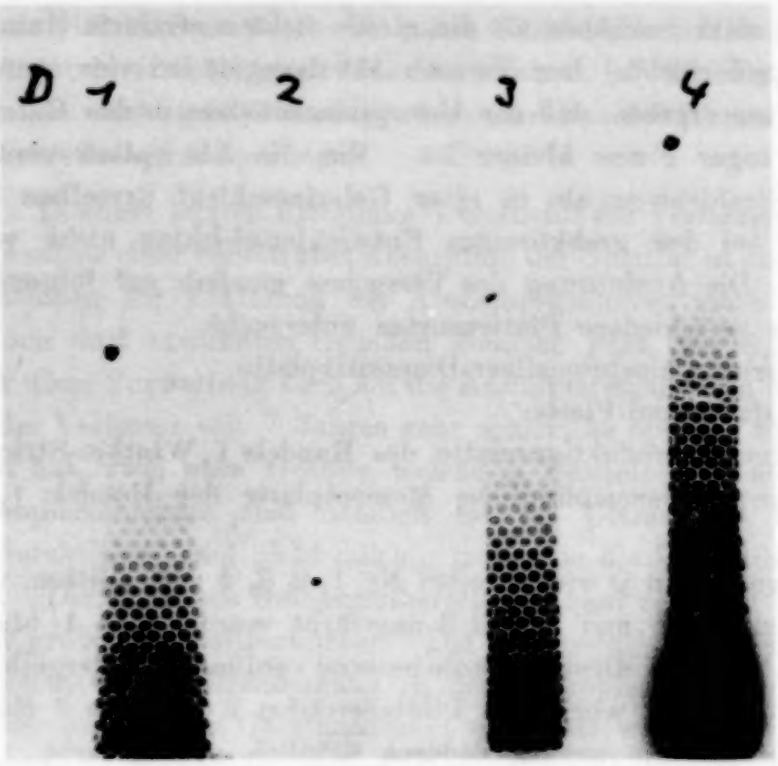


Fig. 1.

Die zusammengehörigen Streifen enthielten also praktisch dieselbe Farbstoffmenge, und eine Adsorption am Halogensilber hat nicht stattgefunden [1]). Die nur annähernde Übereinstimmung der Extinktionen der trocknen Streifen ist in der größeren Ungenauigkeit der photographisch-photo-

[1]) Ein solcher Versuch kann daher als eine einfache vergleichende Methode zur Bestimmung der Dicke von Gelatineschichten verwendet werden.

metrischen Methoden begründet. Außerdem ist niemals eine vollkommene Gleichheit der Extinktion eines Gelatinetrockenfilters mit der färbenden Lösung zu erwarten[1]).

Die quantitative photographische Meßmethode ist ähnlich der vom Verfasser schon bei seiner ersten Veröffentlichung angewendeten[2]). Sie wurde für das Ultraviolett auch von Eggert und Noddack übernommen[3]). Die Photometrierung geschah aber diesmal nicht mit Intensitätsmarken, die mit dem Scheinerschen Sektorphotometer gedruckt waren, sondern mit einem einfachen Graukeil nach Goldberg, dessen Keilkonstante K vorher für die blaue Quecksilberlinie 436 mμ auf bekannte Weise photographisch zu 0,58 bestimmt war. Zum Ausfiltern des Quecksilber-Blau wurden drei dunkle Kobaltgläser und eine 1 cm dicke Schicht von 3proz. Chininsulfat in verdünnter Schwefelsäure benutzt.

Für die photometrischen Versuche zur Bestimmung der Durchlässigkeit der Schichten wurden in einen Kopierrahmen zuerst die vier Streifen jeder Plattensorte nebeneinander, dann der Goldbergkeil, darüber ein feinmaschiger Gazestoff und schließlich eine photographische Platte eingelegt. Die Belichtung geschah in solcher Entfernung von der für 436 monochromatisierten Hg-Lampe ,daß die Beleuchtungsstärke für die ganze Oberfläche praktisch die gleiche war. Eine Aufnahme der Streifen D. 1, 2, 3, 4 ist in Fig. 1 wiedergegeben. Man sieht daraus, daß die mitkopierten Maschen des Gazestoffs das Auffinden des mit einem Punkt bezeichneten Schwellenwertes außerordentlich bequem machen, und daß dieser zuerst von Luther[4]) angegebene Kunstgriff die Anwendung der Keilphotometrie sehr erleichtert.

Wenn K die Keilkonstante oder die Zunahme der Extinktion des Keiles pro Zentimeter angibt, und d den Abstand der zu vergleichenden Schwellenwerte von einander in Zentimetern, dann ist der Unterschied der Extinktion zweier Streifen

$$E - E' = Kd.$$

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Die Extinktion $E\,(4 - 3)$ gibt die Extinktion des Farbstoffs in der klaren fixierten Schicht an, $E\,(1 - 2)$ die logarithmische Verminderung

---

[1]) Vgl. von Hübl, Die photogr. Lichtfilter, Halle 1910.

[2]) ZS. f. phys. Chem. **99**, 502, 1922.

[3]) ZS. f. Phys. **20**, 362, 1924. Im Ultraviolett sind jedoch Störungsmöglichkeiten durch Fluoreszenz vorhanden.

[4]) Zitiert bei Ewest, Diss. Berlin 1913.

der Durchlässigkeit durch die Anfärbung der unfixierten Platten und $E\,(4-1)$ schließlich die logarithmische Durchlässigkeit der ungefärbten Halogensilberemulsion selbst an.

Tabelle 2.

	$E\,(4-3)$	$E\,(1-2)$	$E\,(4-1)$
A.	1,25; 1,15	2,8; 2,9	1,54; 1,28
B.	1,05	1,34; 1,38	1,72
C.	0,93	2,62; 2,50	1,18
D.	1,01	1,55	1,40

$E\,(4-3)$ enthält die schon in Tabelle 1 angegebenen Werte. Aus der zweiten Spalte ersieht man, daß die beiden feinkörnigen Chlorbromsilberplatten A. und C. ihre Durchlässigkeit durch die Anfärbung viel

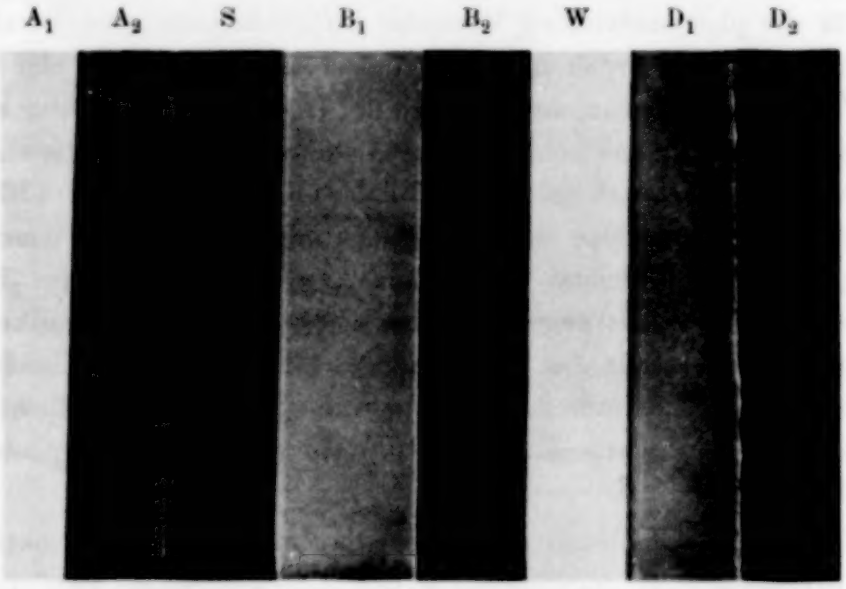


Fig. 2.

stärker vermindern als die beiden grobkörnigen Bromsilberplatten B und D. Die stärkere Gelbfärbung der nicht angefärbten Bromsilber-Schichten B. und D. kommt in der letzten Spalte zum Ausdruck.

Zur Ermittelung der vom Farbstoff in der Schicht absorbierten Strahlung waren noch photographische Aufsichtsbeobachtungen erforderlich. Wie verschieden die gefärbten und nicht gefärbten Plattenstreifen im Blau reflektieren, geht aus der Aufnahme Fig. 2 hervor, bei der die Plattenstreifen $A_1\,A_2$; $B_1\,B_2$; D_1, D_2 im blauen Licht photographiert wurden. S und W sind schwarze und weiße Vergleichsstreifen. Zur Messung wurde in die Kassette der Keil eingelegt und die Unterschiede

in der Intensität des zurück geworfenen Lichtes gegen weißes Papier hinter dem ausfixierten, nicht gefärbten Streifen 4 (W) gemessen. Es wurden dieselben Vorsichtsmaßregeln, auf die in der ersten Mitteilung hingewiesen wurde, beachtet. Die Werte sind in Tabelle 3 eingetragen, wo R (4 — 1) die logarithmischen Lichtschwächungen an der ungefärbten Platte gegen Weiß und R (2 — 1) an dem gefärbten gegen den ungefärbten Streifen angeben.

Tabelle 3.

	R (4—1)	R (1—2)
A.	0,12; 0,15	0,72; 0,61
B.	0,53	0,46
C.	0,17	0,65
D.	0,53	0,38

Aus den Zahlenwerten für E (1 — 4) (Tabelle 2) und R (1 — 4) kann man dann die von den ungefärbten Halogensilberstreifen durchgelassenen und zurückgeworfenen Mengen blauen Lichtes in Prozenten D und R berechnen (Tabelle 4) und erhält daraus die Absorption A, da $D + R + A = 100$ Proz. ist, mit ähnlichen Werten, wie sie von dem Verfasser und dann auch von Eggert und Noddack gefunden wurden. Ganz analog ergibt sich dann aus E (1 — 2) (Tabelle 3) und R (1 — 2) die Mehrabsorption A_g, die durch das Einführen des Farbstoffs in die Schichten bewirkt wird.

Tabelle 4.

	Ungefärbte Platte gegen Weiß			Gefärbte gegen ungefärbte Platte			
	D Proz.	R Proz.	A[1]) Proz.	D_g Proz.	R_g Proz.	A_g Proz.	A'_g Proz.
A. Perrutz Diapositiv . .	4	73	> 23	0,14	22	78	94
B. Agfa Spezial	2	30	> 68	4,4	35	60	91
C. Strichplatte	6,5	68	$> 74,5$	0,28	22	78	88
D. Momentplatte	4	30	> 66	2,8	42	55	90

In der letzten Spalte ist unter A'_g (nach Tabelle 2, erste Spalte) die von der ausfixierten gefärbten Platte absorbierte Menge blauen Lichtes angegeben. Sie ist in allen Fällen größer als die Mehrabsorption A_g, die durch die Gelbfärbung der Halogensilberschichten mit derselben Farbstoffmenge bewirkt wird. Die hohen Werte unter R zeigen die

[1]) Die wahren Absorptionen sind etwas größer als die angegebenen Zahlen, weil der weiße Vergleichsstreifen etwas weniger als 100 Proz. reflektiert (vgl. F. Weigert, ZS. f. phys. Chem. **99**, 499, 1922.

Weißlichkeit der beiden Platten A_1 und C_1[1]) und die niedrigen die Gelblichkeit der beiden Platten B_1 und D_1, die auch der direkte Anblick (Fig. 2) erkennen läßt. In den beiden feinkörnigen Platten bewirkt aber die Anfärbung eine stärkere Vergrößerung der Gelbfärbung in Aufsicht als in den beiden Bromsilberplatten. Weitere Eigentümlichkeiten bei der Anfärbung diffus zerstreuender Medien, die ein interessantes Problem darzustellen scheint, sollen später veröffentlicht werden. Hier interessiert nur die Tatsache, daß die Wirkungen des Farbstoffs vollkommen andere sind, als sie von Eggert und Noddack in bezug auf die Gelbfärbung der Gelatine angenommen wurden. Die zunächst nur für die eine Farbe 436 durchgeführten Messungen sind hierfür ausreichend.

§ 6. Die natürliche Gelbfärbung der Gelatine in sehr dicken Schichten entspricht nun vollkommen dieser hier eingeführten künstlichen Färbung, und da Eggert und Noddack sie auch nur optisch in bezug auf ihre Absorption berücksichtigen, ist ihre fundamentale Zusatzannahme bei der Berechnung der Quantenempfindlichkeit der photographischen Schichten nicht zulässig. Die Absorptionen der Halogensilber-Gelatine-Emulsionen sind also vollkommen spezifisch, worauf ich schon in der vorigen Mitteilung hinwies. Ihre Extinktionen sind nicht additiv aus den Extinktionen der glasigen Silberhalogenide und der Gelatine zu berechnen. Die Tabelle 5 der neuen Arbeit von Eggert und Noddack für die Photolyse des Chlorsilbers und die analogen Tabellen der früheren Arbeiten stellen also keinen experimentellen Beweis für die Gültigkeit des Quantengesetzes dar, auch nicht für den günstigsten Fall bei 366 mμ, weil die hier und in den anderen entsprechenden Tabellen eingesetzten „wahren Absorptionen“ der Tabellen 3 und 4 mit der Hypothese der Gelantinefärbung nicht zu berechnen sind. Dasselbe gilt natürlich auch für die in Tabelle 4 unter dem Namen des Verfassers wiedergegebene Spalte, die damals nur unter der provisorischen Annahme der Berechtigung der Hypothese von Eggert und Noddack, korrekter aus den Extinktionen als aus den Absorptionen berechnet wurde. Die speziellen weitgehenden theoretischen Folgerungen aus der Hypothese der Gelatineabsorption verlieren dadurch ihre experimentelle Grundlage. Auch die Natur des latenten Bildes als Silberkeime ist daher noch nicht bewiesen.

Wie ich schon in den beiden früheren Mitteilungen hervorhob, bin ich von der Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes auch bei den photo-

[1]) C_1 ist in der Fig. 2 nicht mitphotographiert.

graphischen Entwicklerschichten aus zahlreichen anderen Gründen überzeugt. Es existiert also nur ein kleiner Bruchteil einer photochemisch wirksamen Absorption in einem zunächst noch unbestimmten Absorptionssystem. Wo der viel größere Teil der thermisch vernutzten Energie bleibt, ist vorläufig noch nicht aufgeklärt.

§ 7. Was nun noch die Wirkung des Lichtes in den durchsichtigen Auskopierschichten, insbesondere der „Valenta-Emulsion" betrifft, deren moderne photochemische Untersuchung vom Verfasser auf breitester Grundlage seit längerer Zeit durchgeführt wird, so kann auch hier den Schlüssen von Eggert und Noddack, auch abgesehen von der widerlegten Hypothese der Gelatineabsorption, nicht beigestimmt werden.

Die beiden Forscher haben im wesentlichen nach ähnlichen Methoden gearbeitet, die meine Mitarbeiter Schoeller und Schubert benutzt haben. Die wichtigsten Unterschiede sind die titrimetrische Bestimmung des photochemisch gebildeten metallischen Silbers auf großen Platten von 400 cm^2, während wir nur wenige Quadratzentimeter nephelometrisch untersuchten. Dann haben sie festgestellt, daß durch das Ausfixieren der silberreichen Schichten die Gefahr besteht, auch chemisch reduziertes Silber in die Schichten hineinzubekommen, wodurch möglicherweise in den wichtigsten Anfangsstadien der Belichtung erhebliche Fehler in die Analyse hineinkommen können. Sie zeigten, wie diese Gefahr durch Behandeln der Schichten mit Bromkalium vermindert werden kann.

In der Verwendung großer gleichmäßiger Platten ist selbstverständlich ein experimenteller Fortschritt zu erblicken, den wir bisher noch nicht ausnutzen konnten, da wir leider noch keine so großen gleichmäßigen Platten herstellen konnten. Die zweite Gefahr haben wir, allerdings ohne sie zu kennen, dadurch vermieden, daß wir die Schichten vor dem Fixieren auswässerten und die Silbermenge in der unbelichteten Schicht berücksichtigten. Daß hierdurch der Fehler praktisch verschwindet, geht aus dem Vergleich der dritten und vierten Spalte der Tabelle 9 von Eggert und Noddack hervor. Eine erneute experimentelle Untersuchung mit verbesserten Hilfsmitteln[1]) ist zurzeit im Gange, nach deren Abschluß das gesamte Material, welches teilweise in der gedruckten Dissertation von Schoeller und der geschriebenen von Schubert, schwer zugänglich, vorliegt, an anderer Stelle veröffentlicht werden soll. Dort soll dann auch auf die speziellen Einwände ge-

[1]) Die A.-G. für Anilinfabrikation hat sich in liebenswürdigster Weise erboten, auch uns solche Platten herzustellen.

antwortet werden, welche Eggert und Noddack gegen unsere Versuchsanordnung erhoben haben.

§ 8. Zum Schluß soll mit wenig Worten auf den Versuch Eggerts und Noddacks eingegangen werden, die Farbenanpassung der Photochloride zu deuten. Sie vergleichen die Färbung der Photochloride mit ihrer breiten Absorptionsbande mit einem selektiv ausbleichbaren Farbstoffgemisch. Diese Hypothese hat schon vor 30 Jahren O. Wiener in seiner klassischen Arbeit[1]) über die Prinzipien der direkten Farbenphotopraphie ausgesprochen, und er hat damit als Erster die Photographie in natürlichen Farben nach dem Ausbleichverfahren begründet. Es gelang mir nun durch das verfeinerte Analysenverfahren, welches bei Erregung der Schichten mit linear polarisiertem Licht möglich ist, nachzuweisen, daß diese im Prinzip richtige Hypothese gerade bei den Photochloriden nicht anzuwenden ist[2]). Die wirkliche Ursache der Farbenanpassung ist auf Grund dieser Versuche von mir genügend geklärt worden[3]). Die neuen Beobachtungen zeigten auch, daß die von Eggert und Noddack zitierte alte Behauptung, daß Grün so gut wie gar nicht in den Photochromien wiedergegeben wird, nicht mehr aufrecht zu erhalten ist. Denn bei Erregung mit polarisiertem Licht wird das ganze Spektrum vom Rot bis zum Blau in richtigen Tönen farbig abgebildet.

Zusammenfassung.

1. Die von Eggert und Noddack eingeführte Hypothese über die Absorption gelblich gefärbter Gelatine in photographischen Schichten wurde diskutiert und durch einen direkten Versuch experimentell geprüft.

2. Bei künstlicher Anfärbung der Schichten mit einem indifferenten, nicht adsorbierbaren gelben Farbstoff zeigte es sich, daß die durch diesen Farbstoff bewirkte Absorptionsvergrößerung in den Halogensilberemulsionen geringer ist als die durch dieselbe Farbstoffmenge in einer klaren Gelatineschicht derselben Dicke bewirkte. Von einer Verlängerung des Lichtweges in der Emulsion ist also keine Rede.

3. Da von Eggert und Noddack die Gelatinewirkung auch nur rein optisch in einer solchen Wegverlängerung berücksichtigt wird, entzieht dieser Versuch ihrer Absorptionshypothese, welche fundamental in alle weiteren Überlegungen der beiden Forscher eingeht, den Boden, und

---

[1]) O. Wiener, Wied. Ann. **55**, 225, 1895 (bei Eggert und Noddack nicht erwähnt).

[2]) F. Weigert, Ann. d. Phys. **63**, 717 und 725. Anm.: 1920.

[3]) F. Weigert, ZS. f. Phys. **3**, 437, 1920.

alle darauf aufgebauten Schlußfolgerungen müssen daher abgelehnt werden. Das Einsteinsche Gesetz ist für die photographischen Schichten von ihnen also nicht bestätigt worden.

4. Die Untersuchungsmethoden Eggerts und Noddacks für die Auskopieremulsionen wurden in zwei Punkten als den älteren Methoden des Verfassers und seiner Mitarbeiter überlegen anerkannt. Weitere Versuche zur Klärung der Frage mit verbesserten Hilfsmitteln sind im Gange.

5. Die Theorie von Eggert und Noddack zur Deutung der Farbenanpassung der Photochloride beruht auf alten Beobachtungen, die inzwischen durch neuere Arbeiten des Verfassers überholt sind.

Anmerkung der Redaktion: Das Erscheinen der vorstehenden Mitteilung ist durch die Redaktion verzögert worden, um die folgenden Bemerkungen der Herren J. Eggert und W. Noddack unmittelbar anschließen zu können.

Zur Photochemie photographischer Schichten. Bemerkungen zu der vorangehenden Arbeit von F. Weigert.

Von **J. Eggert** und **W. Noddack** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 16. Oktober 1925.)

Aus den Messungen Weigerts bestätigt sich unsere Annahme, daß diffuse Medien hinsichtlich ihres optischen Verhaltens eine besondere rechnerische Behandlungsweise erfordern, und daß die bisher von Weigert angewendete Rechenart nicht haltbar ist. Unseren Befunden und Folgerungen wird also durch die neuen Versuche Weigerts u. E. keineswegs „der Boden entzogen"; sie werden eher (auf indirektem Wege) bestätigt.

Färbt man die Schicht einer photographischen Bromsilberplatte mit Filtergelb an, so ändern sich ihre optischen Eigenschaften. Nach den Versuchen, die Weigert in der vorstehenden Arbeit an solchen Schichten bei 436 mμ angestellt hat, erhält man für das Verhalten: 1. der ungefärbten Platte, 2. der gelb angefärbten Platte und 3. der ausfixierten und nachträglich gelb gefärbten Schicht folgende Werte [1]):

Plattensorte	1. Ungefärbte Platte			2. Gelb angefärbte Platte			3. Ausfixierte und nachträglich gelb angefärbte Schicht
	Durchlässigkeit Proz.	Reflexion Proz.	Absorption Proz.	Durchlässigkeit Proz.	Reflexion Proz.	Absorption Proz.	Absorption Proz.
A. Perutz-Diapos.	4	73	23	0	16	84	94
B. Agfa-Spezial	2	30	68	0	10,5	89,5	91
C. Strichplatte	6,5	68	25,5	0	15	85	88
D. Momentplatte	4	30	66	0	13	87	90

Aus diesen Zahlen erkennt man: Die Mischung der drei Absorbentien Bromsilber, Gelatine und Farbstoff in trüber Schicht absorbiert weniger Licht als die zwei Komponenten Gelatine und Farbstoff in klarer Schicht; z. B. liefert eine gelb angefärbte Agfa-Spezialplatte 89,5 Proz. Absorption, während dieselbe Platte, ausfixiert und dann mit der gleichen Menge Farbstoff getränkt, 91 Proz. absorbiert. Hieraus folgt, daß man bei trüben Schichten nicht so rechnen darf wie bei klaren. Träfe die übliche, von Weigert geforderte Rechenweise im vorliegenden

[1]) In der Tabelle 4 der Arbeit von Weigert, nach der obige Tabelle berechnet ist, sind die optischen Daten der gefärbten Platte relativ zur ungefärbten angegeben, während hier durchweg die absoluten Werte aufgeführt sind.

Falle zu, verhielte sich also die ungefärbte Agfa-Spezialplatte (68 Proz. Absorption) beim Vermischen mit der angewendeten Farbstoffmenge (91 Proz. Absorption) wie eine klare Schicht, so wären für die Absorption der Mischung, d. h. der gefärbten Agfa-Spezialplatte, nach der Annahme Weigerts zu erwarten:

$$68 \text{ Proz.} + (32 \cdot 0{,}91 \text{ Proz.}) = 97 \text{ Proz.},$$

statt dessen beträgt die experimentell gefundene Gesamtabsorption der gelb angefärbten Schicht aber nur 89,5 Proz.[1])! Dieses charakteristische Verhalten disperser Systeme, hinsichtlich der Extinktionen ihrer Komponenten nicht additiv zu sein, auf das schon Schaum hinwies[2]), und das uns dazu veranlaßte, nicht mit den Extinktionen zu rechnen, erwähnt übrigens jetzt auch Weigert[3]) als „eigentümlich". Daß andererseits ein schwach färbendes Medium, wie reine Gelatine, das an sich, d. h. in klarer Schicht, nur wenig absorbiert, mit trübem Bromsilber vermischt, umgekehrt eine relativ starke Beteiligung an der Gesamtabsorption zeigen kann, wie wir es fanden, tut hierbei nichts zur Sache. Denn bei der großen Verschiedenheit der von Weigert einander gegenübergestellten färbenden Substanzen Filtergelb und Gelatine erscheint ein verschiedenes Verhalten unter den gegebenen Umständen nicht erstaunlich. Ob z. B. der inkorporierte Farbstoff bei den Versuchen Weigerts in der getrockneten Platte nicht doch adsorptiv am Bromsilber festgehalten werden kann, selbst wenn er nachträglich durch Wässern wieder auswaschbar ist, erscheint uns, nebenbei erwähnt, noch nicht erwiesen; daß sich aus dieser Unsicherheit weitere Komplikationen hinsichtlich der optischen Eigenschaften der Schichten ergeben, liegt auf der Hand.

Während wir also in den Versuchen Weigerts eher ein Argument mehr für unsere Ansicht erblicken, möchten wir an einen direkten experimentellen Beweis erinnern, den wir in unserer letzten Arbeit für unsere Vorstellungen erbracht zu haben glauben. Wir ersetzten nämlich unter Beibehaltung derselben Gelatine das (gelbe) Bromsilber durch das (farblose) Chlorsilber. Dabei zeigte sich [Tabelle 4[4])], daß bei der

[1]) Die von uns bei der Gelatine angewendete Rechenweise ist selbstverständlich im Falle des Filtergelbs, wo es sich im Vergleich zur Gelatine, beide als klare Schichten betrachtet, um eine 50mal größere Absorption handelt, nicht anzuwenden. Eine Auswertung des von Weigert konstruierten Falles ist erst auf Grund einer ausführlichen Untersuchung der Absorptionsverhältnisse bei trüben Schichten möglich.

[2]) K. Schaum und S. Selig, ZS. f. wiss. Phot. **22**, 156, 1923.

[3]) Vgl. S. 914 seiner vorausgehenden Arbeit und dagegen ZS. f. Phys. **18**, 232, 1923.

[4]) ZS. f. Phys. **31**, 924, 1925.

Wellenlänge 436 mμ, bei der AgCl selbst noch nicht absorbiert, die AgCl-Plattenabsorption, wie erwartet, mit der von uns berechneten (reinen) Gelatineabsorption übereinstimmt.

Auch die neuen Versuche Weigerts mit dem stark absorbierenden Farbstoff scheinen uns daher kein Einwand gegen unsere Bestätigung des Quantenäquivalentgesetzes zu sein.

Um die Beteiligung der Gelatine an der Gesamtabsorption des Systems anzuschließen, haben wir Versuche mit bindemittelfreiem Halogensilber im Gange, über die wir demnächst berichten werden.

Die Natur des latenten Bildes, das unseres Erachtens durch die neuen Versuche Weigerts in keiner Weise berührt wird, ist, wie wir schon mehrfach betonten, von der Größe des Quantenäquivalentes ganz unabhängig; denn Lüppo-Cramer, Wöhler, Lorenz und Eitel, Fajans und Frankenburger und andere Autoren kommen auch auf anderem Wege zu dem Schlusse, daß das latente Bild aus fein verteiltem Silber besteht.

Was schließlich die in § 8 der Arbeit Weigerts behandelten Fragen über die Farbenanpassung bei photographischen Schichten anlangt, so weichen unsere Ansichten hierüber so grundlegend von den Vorstellungen dieses Forschers ab, daß es uns vorläufig aussichtslos erscheint, hierüber eine Diskussion zu eröffnen. Richtig ist, daß wir die Arbeit Wieners nicht zitiert haben; es geschah deshalb, weil nach unseren Beobachtungen (vgl. z. B Tabelle 2 und Fig. 4, l. c. S. 934 und 935) in Wahrheit keine Abnahme, sondern eine Vermehrung des durch Vorbelichtung gebildeten Silbers stattfindet. Wir formulierten daher auch (hinsichtlich der Farbanpassung) nur vergleichend: „Die vorbelichtete Emulsion verhält sich nach Art eines ausbleichbaren Farbstoffgemisches“, und nicht etwa: „Die vorbelichtete Emulsion ist ein ausbleichbares Farbstoffgemisch“.

Intensitätsmessungen im Eisenspektrum. I.

Von **J. B. van Milaan** in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Eingegangen am 2. Oktober 1925).

Gemessen sind die Intensitäten eines $\bar{f}-\bar{d}$-Multipletts des Eisenspektrums. Die von Sommerfeld und Hönl, Kronig und Russell angegebene Formel für die Intensität von Multipletts erster Stufe ist wahrscheinlich eine Annäherungsformel.

Wir haben die Absicht, die Intensität im Eisenspektrum zu messen. Als erstes Multiplett ist eines der stärksten gewählt worden, nämlich das $\bar{f}_j - \bar{d}_j$-Multiplett, ein durch Laporte analysiertes Multiplett [1]).

Dieses Multiplett enthält die folgenden zwölf Linien:

λ		λ	
5506,785	$\bar{f}_2 - \bar{d}_3'$	5429,701	$\bar{f}_3 - \bar{d}_3'$
5501,471	$\bar{f}_3 - \bar{d}_4'$	5405,780	$\bar{f}_2 - \bar{d}_1'$
5497,521	$\bar{f}_1 - \bar{d}_2'$	5397,135	$\bar{f}_4 - \bar{d}_4'$
5455,617	$\bar{f}_1 - \bar{d}_1'$	5371,496	$\bar{f}_3 - \bar{d}_2'$
5446,922	$\bar{f}_2 - \bar{d}_2'$	5328,044	$\bar{f}_4 - \bar{d}_3'$
5434,527	$\bar{f}_1 - \bar{d}_0'$	5269,538	$\bar{f}_5 - \bar{d}_4'$

Die Intensitätsmessungen wurden nach der im Physikalischen Institut zu Utrecht üblichen Methode mit Abschwächern ausgeführt.

Der gebrauchte Spektrograph war ein stigmatischer Gitterspektrograph [2]). Die Lichtquelle war ein Eisenbogen nach Pfund.

Die große Differenz zwischen den Wellenlängen der äußersten Linien des Multipletts machte es notwendig, den Einfluß der Differenz auf die Empfindlichkeit der photographischen Platte für die verschiedenen Wellenlängen mittels einer geeichten Lampe zu eliminieren. Für kleine Fehler in der Gleichmäßigkeit der Belichtung vom Spalte wurde eine Korrektion angebracht.

Die ersten Aufnahmen des Spektrums wurden bei Stromstärken von 4 bis 5 Amp. gewonnen.

Es ergab sich für die Intensitäten die umstehende Tabelle.

In Tabelle 1 sind die Intensitäten auf eine Gesamtsumme von $875 = \sum j_d \times \sum j_f$ für das Multiplett umgerechnet. Überdies sind beobachtete und nach der Summenregel [3]) berechnete Summen der

---

[1]) Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924.

[2]) P. H. v. Cittert, ZS. f. Instrkde. **41**, 116, 1921.

[3]) H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924.

Tabelle 1.

j		$\bar{f}_j$ 1	2	3	4	5	Beob.	Ber.
$\bar{d}'$	0	68					68	35
	1	84	91				175	105
	2	19	94	94			207	175
	3		23,5	89	100		212,5	245
	4			15	85	116	216	315
Beob. . .		171	208,5	198	185	116		
Ber. . .		75	125	175	225	275		

Intensitäten von Linien, die eine gleiche innere Quantenzahl j vom $\bar{d}$- oder $\bar{f}$-Niveau haben, angegeben.

Wie man sieht, stimmten die Ergebnisse der Messung mit der Erwartung außerordentlich schlecht überein.

Der ganze Apparat ist dann noch einmal gut geprüft worden, um etwaige Fehler aufzufinden. Auch ist untersucht worden, ob der Fehler seine Ursache in der Superposition von Geistern auf die zu messenden Linien haben könnte. Aufnahmen in der ersten und zweiten Ordnung zeigten aber, daß dies die Ursache der Diskrepanz nicht sein konnte.

Die verhältnismäßig viel zu kleinen Intensitäten der stärksten Linien $\bar{f}'_5 - \bar{d}'_4$, $\bar{f}'_4 - \bar{d}'_3$ und $\bar{f}'_3 - \bar{d}'_2$ machten es wahrscheinlich, daß die Selbstumkehrung [1]) hier die Ursache der schlechten Ergebnisse sein könnte.

Eine folgende Aufnahme bei geringerer Stromstärke (1,4 Amp.) gab denn auch schon ein viel besseres Resultat. Um Selbstumkehrung möglichst zu verringern, wurde noch eine Aufnahme bei nur 0,45 Amp. mit folgendem Ergebnis ausgeführt:

Tabelle 2.

j		$\bar{f}_j$ 1	2	3	4	5	Beob.	Ber.
$\bar{d}'$	0	32,5					32,5	35
	1	41,5	63				104,5	105
	2	5,1	60	108			173	175
	3		6,5	70	172		248	245
	4			3	52	261	316	315
Beob. . .		79	129,5	181	224	261		
Ber. . .		75	125	175	225	275		

[1]) Diese Auffassung wird bestätigt, wenn man Tabelle 1 für die Selbstumkehrung in der Weise korrigiert, daß man von jeder Intensität einen Bruchteil abzieht, der dieser Intensität proportional ist. In solcher Weise konnte man Zahlen erhalten, welche der Summenregel genügen und mit den Zahlen von Tabelle 2 leidlich übereinstimmen.

Die Resultate stimmen nun sehr befriedigend mit der Erwartung überein, so daß man annehmen muß, daß bei dieser Stromstärke das wahre Intensitätsverhältnis nahe erreicht ist. (Mittlerer Fehler in den Summen 3 Proz.)

Es zeigt sich aber in den letzten Messungen, daß die wirklichen Intensitätsverhältnisse nicht mit der Formel übereinstimmen, die von Sommerfeld, Hönl, Kronig und Russell für die Intensitäten von Multipletts erster Stufe angegeben ist.

Die Prüfung der Unstimmigkeit ist außerordentlich scharf für die Linien $\bar{f}'_2 - \bar{d}'_3$, $\bar{f}'_3 - \bar{d}'_4$ und $\bar{f}'_1 - \bar{d}'_2$. Die zwei Linien $\bar{f}'_2 - \bar{d}'_3$ und $\bar{f}'_1 - \bar{d}'_2$ sollten nach der Formel gleiche Intensität haben. Die Gleichheit von zwei naheliegenden Linien ist experimentell sehr gut erkennbar.

Zweitens geben die Werte der Intensitäten der schwächsten Linien das beste Kriterium zur Prüfung der Gültigkeit einer die Summenregel näher präzisierenden Formel. Diese drei Linien sind sehr oft auf mehreren Platten durchgemessen. Unsere Messungen ergaben ohne Ausnahme, daß die Linie $\bar{f}'_2 - \bar{d}'_3$ stärker ist als die Linie $\bar{f}'_1 - \bar{d}'_2$ (Verhältnis etwa 100 : 83).

Aber nun bestand noch die Möglichkeit, daß das gebrauchte Eisen mit Mn und Mo, verunreinigt war, Elemente, die selbst Spektrallinien sehr nahe an der Linie $\bar{f}'_2 - \bar{d}'_3$ haben, wodurch vielleicht die Linie $\bar{f}'_2 - \bar{d}'_3$ als zu stark gemessen sein könnte. Darum wurde noch eine Aufnahme mit sehr reinem Eisen von Merck gemacht. Aber auch diese Aufnahme gab wieder eine Ungleichheit (100 : 80), so daß es nun wohl feststeht, daß diese beiden Linien keine gleiche Intensität haben. Die erwähnte Formel kann also höchstens eine Annäherungsformel sein.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. H. C. Burger für seine freundliche und stets bereite Hilfe meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen.

Von **Hans Fränz** und **Hartmut Kallmann** in Berlin-Dahlem.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1925.)

Das Leuchten chemischer Reaktionen, soweit es nicht thermischer Natur ist, wird untersucht und die Prozesse, die im wesentlichen für das Leuchten in Frage kommen, werden klargelegt. Es wird experimentell gezeigt, daß durch die Reaktion $Na + Cl_2$ im Gasraum die Quecksilberresonanzlinie angeregt wird, durch die Reaktion $Na + Br_2$ jedoch nicht. Ferner werden die Energieverhältnisse und Spektren der Reaktionen des Hg mit den Halogenen untersucht.

In der chemisch-physikalischen Literatur sind eine große Anzahl chemischer Reaktionen bekannt, die von einer Lichtausstrahlung begleitet werden, die keine reine Temperaturstrahlung ist. Zu solchen Prozessen gehören sicher alle jene Reaktionen, die schon bei einer Temperatur von weniger als 525° C[1]) eine sichtbare Strahlung aussenden. Da die Emission wenigstens der diskontinuierlichen Spektren durch Vorgänge in den einzelnen, diskreten Atomen oder Molekülen bedingt wird, lag der Gedanke nahe, aus den Lichterscheinungen bei diesen Prozessen Rückschlüsse auf die molekularen Elementarreaktionen zu ziehen, wie sie aus thermischen Messungen wegen des statistischen Charakters der thermischen Größen nicht möglich sind. In Betracht kommen hierfür zunächst natürlich nur Gasreaktionen, da nur bei diesen genügend einfache Verhältnisse, vor allem einfache, bekannte und gedeutete Spektren zu erwarten sind. Aus diesem Grunde scheiden fast alle bekannten Chemilumineszenzen aus. Geeignete Reaktionen fanden Haber und Zisch[2]) in den Reaktionen von Natriumdampf und Halogengasen, bei denen die Temperatur durch Verdünnen des Na-Dampfes mit Stickstoff unterhalb von 525° C gehalten wurde. Bei diesen Versuchen trat eine Emission der *D*-Linie des Natriums auf. Bei einem entsprechenden Versuch mit Quecksilberdampf und Chlor trat dagegen die Resonanzlinie 2537 Å des Hg nicht auf, sondern nur ein im Sichtbaren gelegenes Bandenspektrum.

Zur Deutung dieser Versuche führen Haber und Zisch folgendes an:

1. Die *D*-Linie wird vom neutralen Na-Atom emittiert. Es strahlen also nicht die reagierenden Moleküle, die Reaktionsenergie muß vielmehr

---

[1]) 525° C ist bekanntlich die Temperatur, unterhalb deren das Auge eine Strahlung des schwarzen Körpers noch nicht wahrnimmt.

[2]) ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922.

durch einen Zwischenprozeß auf die neutralen Na-Atome übertragen werden.

2. Als Zwischenprozeß wird ein Zusammenstoß angenommen. Durch die Reaktion werden zunächst Primärteilchen gebildet, die noch die Reaktionsenergie besitzen. Die sehr energiereichen Primärteilchen geben im allgemeinen ihre Energie beim Zusammenstoß mit den übrigen viel energieärmeren Molekülen ab und gehen dabei in normale Moleküle, die Endprodukte der Reaktion, über. Durch die abgegebene Energie kann ein geeignetes gestoßenes Atom oder Molekül in einen höheren Quantenzustand versetzt, d. h. zur Lichtemission angeregt werden [1]). Die Energieübertragung wird aber nicht immer zur Anregung eines leuchtenden Prozesses führen [2]). Es wird dann die Energie auf verschiedene Energieformen verteilt, die keinen Anlaß zu einer Strahlung zu geben vermögen: Es tritt eine Erhöhung der Temperatur der Reaktionsmasse ein.

3. Das Nichtauftreten der Quecksilberresonanzlinie erklärt sich aus ihrer hohen Anregungsenergie. Es ist bei der Reaktion zwischen Hg und Cl_2 kein einfacher Prozeß denkbar, der Primärteilchen mit einer zur Anregung des Hg genügenden Energie erzeugte, während im Falle des Natriums bestimmt eine zur Anregung des Na hinreichende Energie verfügbar wird.

4. Das Bandenspektrum der Hg-Chlorreaktion wird durch die Anregung von Reaktionsprodukten oder -zwischenprodukten durch kompliziertere Übertragungsvorgänge hervorgerufen, über die an späterer Stelle (S. 930 f.) ausführlicher gesprochen wird.

Diese Anschauungen von Haber und Zisch ließen sich nun durch neue Versuche stützen. Es ist klar, daß nach diesen Anschauungen nicht nur Atome eines Gases angeregt werden können, das selbst an der Reaktion teilnimmt, sondern auch fremde Atome, die im Reaktionsraum vorhanden sind, ohne sich an einer Reaktion zu beteiligen. Es muß nur ihre Anregungsenergie kleiner sein als die Energie der Primärteilchen der betreffenden Reaktion [3]). Eine solche Anregung eines reaktions-

[1]) Vgl. die bekannten Untersuchungen von Franck und einigen seiner Schüler über Stöße zweiter Art, besonders bei der sensibilisierten Fluoreszenz.

[2]) Unter den Versuchsbedingungen von Haber und Zisch ist das sogar verhältnismäßig selten der Fall.

[3]) Einschränkend werden wir dabei im Auge behalten, daß diese Bedingung mit Strenge nur beim absoluten Nullpunkt gilt und das Dazukommen der Wärmebewegung die Anregung auch ermöglichen kann, wenn die verfügbare innere Energie nicht ganz zureicht. Je größer das Manko ist, um so seltener wird es durch die thermische Energie gedeckt werden können, um so schwächer wird also ein auftretendes Leuchten sein.

fremden Stoffes haben vor kurzem Kautzky und Neitzke[1]) für eine Reaktion an einer festen Oberfläche in einer Farbstofflösung nachgewiesen. Da die hier auftretenden Spektren Bandenspektren sind, deren Anregungsbedingungen man ja bis jetzt noch nicht genügend kennt, und da außerdem der Reaktionsprozeß selbst nicht ganz einfacher Art ist, lassen sich weitere Schlüsse aus diesen Versuchen nicht ziehen. Schon früher sah übrigens Strutt[2]) in der von ihm untersuchten Anregung der Linienspektren vieler Metalldämpfe durch seinen aktiven Stickstoff ebenfalls eine derartige Fremdanregung.

Ganz besonders interessant ist die Beobachtung solcher Fremdanregungen für die Untersuchung von Reaktionen, die sicher mehrere Arten von Primärteilchen bilden, deren Ablauf man aber im einzelnen nicht kennt. Sobald man nämlich die Energien aller überhaupt möglichen Elementarprozesse der Reaktion aus bekannten thermischen Daten berechnen oder auch nur annähernd angeben kann, läßt sich der tatsächliche Ablauf der Reaktion offenbar sofort erkennen, wenn es gelingt, die molekularen Energien zu bestimmen, die im Reaktionsraum wirklich auftreten. Freilich fehlt uns eine kontinuierlich arbeitende Methode, solche Energieinhalte einzelner Moleküle zu messen. In besonders günstigen Fällen bietet sich aber eben durch die bekannten Anregungsbedingungen der Atome ein Mittel, für diese Energien wenigstens Minimalwerte anzugeben. Oft wird es freilich nicht möglich sein, einen Stoff zu finden, der als „Energiereagens" brauchbar ist. Denn außer einem geeigneten Wert seiner Anregungsspannung muß der gesuchte Stoff erstens einen passenden Dampfdruck haben, und zweitens darf er nicht selbst mit einem der anwesenden Stoffe reagieren, oder zu mindest darf diese Reaktion nicht so energiereiche Primärteilchen liefern, daß er allein durch sie schon angeregt wird.

Ein günstiger Fall, in dem alle diese Bedingungen erfüllt waren, fand sich nun in der Anregung der Quecksilberresonanzlinie durch die Reaktion zwischen Natrium und Chlor. Einem mit Natriumdampf beladenen Stickstoffstrom wurde Quecksilberdampf zugesetzt, ehe er aus einem etwa 4 mm weiten Rohr in den mit wenig Halogen beschickten Reaktionsraum einströmte. Auf der Mündung dieses Rohres zeigte sich, ebenso wie wenn der Stickstoff nur Natriumdampf enthielt, der von Haber und Zisch gefundene gelbleuchtende Kegel. Sein Spektrum wies aber jetzt

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 26, 1925.

[2]) Proc. Roy. Soc. London (A) **85**, 219, 1911; Strutt und Fowler, ebenda **86**, 105, 1912.

außer der *D*-Linie die Quecksilberresonanzlinie 2537 Å auf. Die Intensität der Quecksilberlinie war etwas kleiner als die der Natriumlinie, aber stets von derselben Größenordnung. Bei den Versuchen zeigte sich deutlich, daß die Quelle der Anregung der Quecksilberlinie die Reaktion zwischen Natrium und Chlor war.

Eine weitere Reihe von Versuchen betrifft das Leuchten der Reaktionen des Quecksilbers selbst mit den Halogenen. Im besonderen wurde das Bandenspektrum der Quecksilberchlorflamme genauer untersucht und seine Identität mit dem Spektrum festgestellt, das man bei dem Durchgang einer elektrischen Entladung durch $HgCl_2$-Dampf erhält.

Wenn man zu einem Verständnis dieser Versuche gelangen will, ist es nicht mehr möglich, wie bei den Versuchen von Haber und Zisch, die Frage nach den wirklichen Elementarprozessen offen zu lassen, denn die mittleren Energien der Prozesse reichen nicht mehr aus, um die auftretende Strahlung der Linie 2537 Å zu erklären. Zur Anregung der Quecksilberlinie sind pro Mol 112 cal erforderlich, während die Bildung von einem Mol gasförmigem Kochsalz aus einem Mol Natriumdampf und einem halben Mol Chlor nur 70 cal liefert. Bevor aber auf die einzelnen Elementarprozesse eingegangen wird, sollen zuerst die verschiedenen Möglichkeiten betrachtet werden, auf die überhaupt durch einen Elementarprozeß eine Anregung herbeigeführt werden kann.

Um ein Atom oder Molekül anzuregen, muß zunächst eine genügende Energie in einem Massenteilchen konzentriert sein, die auf das anregungsfähige Gebilde übertragen werden kann. Diese Energie kann in der Reaktionszone im allgemeinen in drei Formen vorhanden sein. Die Energie, die in einem Elementarprozesse frei wird, kann zunächst als innere Energie in einem Primärteilchen aufgespeichert bleiben, sie kann in Translationsenergie eines Reaktionsproduktes oder eines anderen Massenteilchens umgewandelt werden, sie kann schließlich schon direkt während der Reaktion in einem Dreierstoß zur Anregung verwendet werden. Anregungen durch Energien der ersten beiden Formen sind ja bekannt; der Anregung durch Primärteilchen entspricht die Erscheinung der sensibilisierten Fluoreszenz, Anregung durch schnelle Massen finden wir in der Anregung durch Elektronenstoß. Auch die thermische Anregung von Gasen ist durch den Zusammenstoß schneller Teilchen zu erklären.

Die drei Formen der Energie sind nun in der Reaktionszone in bezug auf ihr Auftreten und auf ihre Fähigkeit, eine Anregung herbeizuführen, keineswegs gleichwertig. Bei einer Additionsreaktion nach dem

Schema $A + B = AB$, für die die Bildung von NaCl aus den Atomen ein Beispiel wäre, ist das direkte Auftreten einer hohen Translationsenergie nicht möglich, solange man annimmt, daß die Reaktion durch einen Zweierstoß vor sich geht. Denn nach dem Impulssatz muß das Reaktionsprodukt AB denselben Gesamtimpuls haben, den A und B vor dem Stoße hatten, so daß seine Translationsenergie vollkommen festgelegt ist. Es können also bei einer solchen Reaktion nur entweder Primärteilchen AB mit innerer Energie entstehen, oder es erfolgt eine sofortige Energieabgabe im Dreierstoß [1]). Im ersten Falle kann erst durch den Stoß eines Primärteilchens auf ein anderes Molekül nun entweder eine Anregung erfolgen, oder es kann eine Verwandlung der verfügbaren Energie in Translationsenergie stattfinden, da ja aus dem Stoße mehr als ein Massenteilchen hervorgeht. Genau so sind bei einem Dreierstoß beide Möglichkeiten der Energieübertragung gleichzeitig vorhanden, d. h. es ist keine zeitlich bevorzugt. Die etwa auftretende Translationsenergie kann nun aber wegen der Gültigkeit des Impulssatzes niemals bei nur einem Teilchen verbleiben. Für zwei Massen m_1 und m_2, die aus dem Stoße hervorgehen, ergibt sich folgende Verteilung der auftretenden Translationsenergie U:

$$E_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot U \qquad E_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot U, \tag{1}$$

wenn man die Voraussetzung macht, daß der Gesamtimpuls der Massen vor dem Stoße verschwindet gegen die einzelnen Impulse nach dem Stoße. Das trifft hier zu, da die Energien, die bei den in Betracht kommenden chemischen Prozessen frei werden, groß sind gegen die Energien, die die Massen vor dem Stoße aus der thermischen Bewegung haben.

Bei einer Austauschreaktion nach dem Schema $A + BC = AB + C$, wie es z. B. die Reaktion $Na + Cl_2 = NaCl + Cl$ ist, kann sofort bei der Reaktion sowohl innere als auch kinetische Energie entstehen. Sobald, wie es bei Molekülen der Fall ist, viele mögliche Anregungsstufen der Reaktionsprodukte unterhalb derjenigen liegen, die durch die verfügbare Energie des Prozesses höchstens erreichbar ist, wird es daher unwahrscheinlich sein, daß eines der Produkte die ganze oder fast die ganze verfügbare Energie als innere Energie bei sich behält. Die kinetische Energie verteilt sich auf die Reaktionsprodukte natürlich wieder nach den Formeln (1),

[1]) Im Prinzip ist auch eine Energieabgabe durch eine Ausstrahlung des Reaktionsprodukts denkbar; hier kommt aber eine solche sicher nicht wesentlich in Frage.

im umgekehrten Verhältnis ihrer Massen. Eine Anregung kann nun erst durch einen weiteren Stoß eines der Teilchen mit genügender innerer oder Translationsenergie erfolgen. Weil diese Zerstreuung der Energie schon stattfindet, ehe noch eine Anregung möglich ist, ist die Wahrscheinlichkeit einer Anregung, die nicht eine beträchtlich geringere Energie als die Reaktionsenergie erfordert, für eine Austauschreaktion bedeutend kleiner als für eine Additionsreaktion, bei der, ob sie nun durch Bildung von Primärteilchen oder durch Dreierstöße vor sich geht, stets die ganze Energie an einem Punkte zur Verfügung steht, bei der also keine zeitliche Bevorzugung einer anderen Energieform (und damit keine Zerstreuung der Energie) vor der Anregung stattfindet [1]).

Wird chemische Reaktionsenergie auf dem Umweg über die Translationsenergie in Anregungsenergie verwandelt, so kommt nach dem Vorgesagten nur ein Bruchteil zur Wirkung, weil im allgemeinen kein Teilchen die ganze chemische Energie als Translationsenergie auf sich vereinigen kann. Es kommt aber eine weitere einschränkende Bedingung hinzu, nämlich daß kein Teilchen die aufgenommene Translationsenergie vollständig zur Anregung eines anderen Teilchens abgeben kann. Da nämlich der Gesamtimpuls des schnellen und des angeregten Teilchens erhalten bleiben muß, muß auch nach dem Stoße ein Teil der Translationsenergie in dieser Form vorhanden sein. Bei dem Stoße der schnellen Masse m_1 mit der Translationsenergie E auf die ruhende Masse m_2 bleibt unter der günstigen Annahme, daß sich beide Massen nach dem Stoße gemeinsam weiter bewegen, die Energie $E' = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \cdot E$ als kinetische Energie bestehen, während die Energie

$$U = E - E' = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \cdot E \qquad (2)$$

für eine Anregung zur Verfügung steht. Wie man sieht, sind die Verhältnisse für die Anregung günstig, wenn die Masse des stoßenden Teilchens klein ist gegenüber der des ruhenden. Nur beim Stoße eines schnellen Elektrons auf ein Atom oder beim Stoße eines sehr leichten Atoms auf ein sehr schweres kann daher praktisch die ganze Energie zur Anregung verwendet werden.

---

[1]) Diese ungünstigen Verhältnisse können bei manchen Austauschreaktionen vielleicht dadurch aufgehoben werden, daß sich zunächst ein Zwischenprodukt ABC bildet, daß sie also als Additionsreaktionen verlaufen, bei denen Primärteilchen mit der gesamten verfügbaren Energie entstehen.

Die Formel (2) gilt nur, solange die Geschwindigkeit der Masse m_2 vor dem Stoße klein ist gegen die Geschwindigkeit von m_1. Das ist der Fall in einer Reaktionszone mit geringer Dichte der Reaktionszentren. Andere Verhältnisse bestehen bei der thermischen Anregung, z. B. im Wassergasraum einer salzhaltigen Bunsenflamme, worüber in einem der nächsten Abschnitte die Rede sein wird.

Bei der Anregung eines Atoms durch Primärteilchen — Gebilde mit verfügbarer innerer Energie, wie wir sie in der sensibilisierten Fluoreszenz kennen — kann stets die ganze Energie für die Anregung ausgenutzt werden, ja es werden sogar Linien beobachtet, deren Anregung eine etwas höhere Energie erfordert, als die primär angeregten Atome abgeben können. Die Differenz wird wahrscheinlich den Energien entnommen, die die Atome aus der Wärmebewegung besitzen. Analoge Verhältnisse sind bei der Anregung durch Dreierstoß zu erwarten. Wenn man annimmt, daß ein Primärteilchen seine innere Energie stets im ersten Zusammenstoß nach seiner Bildung verliert — wenn es auf ein durch diese Energie nicht anregbares Teilchen trifft, als kinetische Energie —, so daß also eine Anregung nur bei dem ersten Stoße eintreten kann, so sind die Anregungswahrscheinlichkeiten durch den Stoß von Primärteilchen und durch Dreierstoß vollkommen gleich. Es ist allein das Verhältnis der Zahl der anregungsfähigen Teilchen zu der Zahl der nichtanregungsfähigen Teilchen im Reaktionsraum für sie maßgebend. Die Ansicht von Born und Franck[1]), daß Additionsreaktionen nur durch einen Dreierstoß möglich sind, läßt sich also an ihrer Fähigkeit, Anregungen herbeizuführen, nicht prüfen.

Aus einem Überblick über die voranstehenden Darlegungen ergibt sich, daß Additionsreaktionen bei den Anregungen eine wesentlichere Rolle spielen als Austauschreaktionen. Dabei ist jedoch eine geringe Dichte der Reaktionszentren angenommen, wie sie wegen des großen Stickstoffüberschusses in den Alkalihalogenflammen stets vorhanden war. Geht man zu größeren Konzentrationen der reagierenden Gase über, so ergeben sich neue Möglichkeiten der Anregung dadurch, daß Zusammenstöße zwischen zwei energiereichen Massenteilchen in merklicher Zahl stattfinden. Durch einen Zusammenstoß zweier Primärteilchen untereinander, eines Primärteilchens mit einem schnellen Massenteilchen oder schließlich zweier Massen mit großer Translationsenergie kann eines der Teilchen seine Energie ganz oder teilweise auf das andere übertragen. Hier kann auch die gesamte Translationsenergie der beiden Teilchen zur Anregung verwendet

[1]) Ann. d. Phys. (4) **76**, 225, 1925; ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

werden, sobald beide mit entgegengesetzt gleichen Impulsen aufeinander treffen. Durch einen solchen Zusammenstoß zweier energiereicher Teilchen kann nun entweder sofort eines der Teilchen zur Emission der ihm eigentümlichen Strahlung befähigt werden oder es überträgt durch einen zweiten Stoß die Energie auf ein anregungsfähiges Molekül. Durch derartige Doppelanregungen kann eine Reaktion von einer Strahlung begleitet sein, deren violette Grenze einer Anregungsenergie entspricht, die die Energie der Elementarprozesse erheblich überschreitet. Ein Beispiel dafür findet sich schon in den Reaktionen von Hg-Dampf mit Chlor, die bei Haber und Zisch beschrieben ist.

Die Natriumhalogenreaktionen. Eine spezielle Betrachtung der Anregungsmöglichkeiten, die bei den Reaktionen zwischen Natrium und den Halogenen Chlor und Brom sich eröffnen, erfordert nun ein genaueres Eingehen auf die Elementarprozesse dieser Reaktionen und die Energien, die bei ihnen frei werden. Für den Verlauf der Reaktionen zwischen Natrium und Halogen kommen als erstes Ereignis nur Stöße zwischen den Na-Atomen und Cl_2- oder Br_2-Molekülen in Betracht. Denn es besteht bei den betrachteten Temperaturen keine merkliche Dissoziation der Halogene. Atome Cl und Br sind also nicht in merklicher Menge vorhanden.

Dies erste Ereignis kann nun zwei Folgen haben. Entweder bildet sich sofort NaCl unter Abspaltung eines Cl-Atoms, oder es entsteht zunächst ein Zwischenprodukt $NaCl_2$. In den beiden Fällen wird eine Energieänderung eintreten, die durch die folgenden Gleichungen beschrieben wird, in denen U_1, U_2, U_1', U_2' und D die auf das Mol bezogenen Energien bedeuten, die bei den Elementarprozessen frei werden.

$$\begin{array}{lll} \text{I.} & 1. & \mathrm{Na} + \mathrm{Cl_2} = \mathrm{NaCl} + \mathrm{Cl} + U_1 \\ & 2. & \mathrm{Cl} + \mathrm{Na} = \mathrm{NaCl} + U_2 \\ & 3. & \mathrm{Cl} + \mathrm{Cl} = \mathrm{Cl_2} + D \\ \text{II.} & 1. & \mathrm{Na} + \mathrm{Cl_2} = \mathrm{NaCl_2} + U_1' \\ & 2. & \mathrm{NaCl_2} + \mathrm{Na} = 2\,\mathrm{NaCl} + U_2' \end{array}$$

Die dritte Gleichung im Falle I deutet an, daß das freie Cl-Atom, das nach der ersten Gleichung entsteht, außer durch eine Reaktion mit einem Na-Atom auch dadurch verschwinden kann, daß es sich mit einem zweiten Cl-Atom wieder zu einem Molekül vereinigt. Solange man diesen Prozeß außer Betracht läßt, sind die Elementarprozesse I 1 und I 2 offenbar gleich häufig, durch die Bildung von Cl_2-Molekülen wird die Häufigkeit des zweiten herabgesetzt, bleibt aber sicher in der gleichen Größenordnung.

Zwischen den Größen $U_1 \ldots D$ und der Wärmetönung U der Reaktion

$$Na + {}^1/_2 Cl_2 = NaCl + U$$

bestehen, wie man leicht einsieht, folgende Beziehungen:

$$U_1 + U_2 = U_1' + U_2' = 2U$$
$$U_1 = U - {}^1/_2 D \qquad U_2 = U + {}^1/_2 D.$$

Die Größe von U läßt sich aus bekannten thermochemischen Daten berechnen, die den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen sind:

$$\begin{aligned} [Na] + {}^1/_2 (Cl_2) &= [NaCl] + 98\,\text{cal} \\ (Na) &= [Na] + 27\,\text{cal} \\ [NaCl] &= (NaCl) - 55\,\text{cal} \\ \hline (Na) + {}^1/_2 (Cl_2) &= (NaCl) + 70\,\text{cal}. \end{aligned}$$

In üblicher Weise bezeichnen die eckigen Klammern den festen, die runden den gasförmigen Aggregatzustand. Die Verdampfungswärmen sind auf die Versuchstemperaturen umgerechnet. Benutzen wir als Wert der Dissoziationswärme des Chlors nach den Messungen von Woh l[1]) $D = 57$ cal. so ergibt sich auf ganze Kalorien abgerundet

$$U_1 = 41\,\text{cal} \quad U_2 = 99\,\text{cal}$$
$$U_1' + U_2' = 140\,\text{cal}.$$

Die Werte von U_1' und U_2' lassen sich einzeln nicht angeben. Es läßt sich aber glaubhaft machen, daß weder durch die Energie U_1' noch durch U_2' Primärteilchen mit einer größeren Energie als U_2 hervorgebracht werden können. Nehmen wir nämlich an, daß U_1' größer als 99 cal, also größer als U_2 und mithin wohl befähigt wäre, maßgeblich in den Vordergrund zu treten, so würde $NaCl_2$ eine Verbindung von merklicher Beständigkeit sein. Dies widerspricht der chemischen Erfahrung. Wäre aber U_2' wesentlich größer als 99 cal, so könnte es dennoch so wenig wie U_1' in den Vordergrund treten, weil die Reaktion II 2 zwei Teilchen liefert, auf die U_2' sich verteilt, so daß das einzelne Teilchen wieder energieärmer ausfällt als ein Kochsalzteilchen, daß sich nach I 2 bildet.

Alles, was hier über die Reaktion zwischen Natrium und Chlor gesagt wurde, gilt ganz entsprechend auch für die Reaktion von Natrium mit Brom. Für die entsprechenden Energien ergeben sich aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} [Na] + {}^1/_2 (Br_2) &= [NaBr] + 91\,\text{cal} \\ (Na) &= [Na] + 27\,\text{cal} \\ [NaBr] &= (NaBr) - 50\,\text{cal} \\ \hline (Na) + {}^1/_2 (Br_2) &= (NaBr) + 68\,\text{cal} \end{aligned}$$

[1]) ZS. f. Elektrochem. **30**, 36, 1924.

und der von Bodenstein und Cramer[1]) gemessenen Dissoziationswärme des Broms $D = 46$ cal die Werte:

$$U_1 = 45\,\text{cal} \quad U_2 = 91\,\text{cal}$$
$$U_1' + U_2' = 136\,\text{cal}.$$

Das energiereichste Primärteilchen hat also bei dieser Reaktion schwerlich einen verfügbaren Energieinhalt von mehr als 91 cal.

Drückt man nun die Anregungsenergien des Natriums und des Quecksilbers ebenfalls in kcal pro Mol aus, so erhält man für das Natrium 48 cal, für das Quecksilber 112 cal. Ein Vergleich mit der Energie der Elementarprozesse zeigt, daß die Energie U_2 und mindestens eine der Energien U_1' und U_2' zur Anregung des Natriums ausreichen, während selbst die Energie der Primärteilchen, die aus der Vereinigung eines Na-Atoms mit einem Cl-Atom hervorgehen, um 13 cal kleiner ist als die Anregungsenergie des Quecksilbers. Die Fehlergrenzen der thermochemischen Daten sind zwar zum Teil ziemlich weit (vor allem schwanken die Angaben über die Dissoziationswärme des Chlors), so daß diese Differenz auch erheblich kleiner als 13 cal sein könnte, aber trotzdem wird man annehmen müssen, daß die Energie von 112 cal durch den Elementarprozeß allein nicht geliefert wird. Nun haben Cario und Franck[2]) bei der sensibilisierten Fluoreszenz von Thalliumdampf und Cadmiumdampf bei einer Temperatur von 800 bis 900° C Linien noch beobachtet, deren Anregungsenergie um 0,6 bis 1,4 Volt, d. h. um 14 bis 33 cal größer war als die Energie der absorbierten Quecksilberlinie 2537 Å. Die Energiedifferenz wird nach ihrer Ansicht den thermischen Energien der Molekularbewegung entnommen. Wenn man bedenkt, daß die mittlere thermische Energie zweier aufeinander stoßender Moleküle bei einer Versuchstemperatur von 500° C etwa 5 cal beträgt, und daß eine Überschreitung dieses Betrages um den doppelten Wert noch verhältnismäßig häufig ist, so erscheint es durchaus als möglich, daß die Quecksilberresonanzlinie durch die Primärteilchen mit der Energie U_2 angeregt wird, zumal da diese Anregung durch die Existenz des metastabilen Quantenzustandes $2p_0$ des Quecksilbers erleichtert werden könnte, dessen Anregungsenergie nur 107 cal beträgt. Man konnte daher eine Anregung dieser Linie durch Primärteilchen oder Dreierstöße bei der Vereinigung von Natriumatomen mit Chloratomen erwarten.

---

[1]) ZS. f. Elektrochem. **22**, 327, 1916.
[2]) ZS. f. Phys. **17**, 202, 1923.

Bei der Reaktion zwischen Natrium und Brom stellen die energiereichsten Primärteilchen nur eine Energie von 91 cal zur Verfügung. Daher sollte die Hg-Linie nicht mehr oder mit wesentlich schwächerer Intensität auftreten. Das schon oben erwähnte Versuchsergebnis entspricht diesen Erwartungen.

Es ist außer der Reaktion eines Na-Atoms mit einem Cl-Atom noch ein anderer Prozeß denkbar, dessen Energie sogar sicher genügt, um das Quecksilber anzuregen, nämlich ein Dreierstoß zwischen zwei Na-Atomen und einem Cl_2-Molekül. Bei diesem Elementarprozeß wird eine Energie von 140 cal frei. Da es sich hier aber um einen Dreierstoß handelt, der, wie eine nähere Betrachtung zeigt, gegenüber den anderen Reaktionen selten ist, und da für die Reaktion ähnliche Überlegungen wie im Falle II 2 gelten, ist es nicht wahrscheinlich, daß auf diese Weise die beobachtete Anregung zustande kommt. Außerdem hätte durch den entsprechenden Prozeß die Quecksilberlinie auch bei der Reaktion zwischen Natrium und Brom angeregt werden müssen, denn die Energie dieses Prozesses beträgt 136 cal, also fast genau so viel wie beim Chlor.

Die Versuche über die Anregung der Hg-Resonanzlinie durch die Reaktionen zwischen Natrium und Chlor sprechen also dafür, daß die Anregung durch den Stoß von NaCl-Molekülen auf Hg-Atome erfolgt, und daß diese NaCl-Moleküle aus Atomen Chlor und Atomen Natrium nach I 2 hervorgehen. Eine nähere Betrachtung zeigt, daß dieser Prozeß auch für die Anregung der *D*-Linie der weitaus häufigste ist.

Bei den vorliegenden Versuchen werden, entsprechend einem Verhältnis von Metallatomen zu Stickstoffmolekülen von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3}, die meisten Primärteilchen schnelle N_2-Moleküle erzeugen. Die schnellsten N_2-Moleküle, die durch die energiereichsten Primärteilchen der Natrium-Chlor-Reaktion erzeugt werden, besitzen nach Gleichung (1) eine Translationsenergie von

$$E_{N_2} = \frac{m_{NaCl}}{m_{NaCl} + m_{N_2}} \cdot U = \frac{58{,}5}{58{,}5 + 28{,}0} \cdot 99 \text{ cal} = 67 \text{ cal}.$$

Ein solches N_2-Molekül ist also sicher nicht imstande, Quecksilber anzuregen. Es kann aber auch das Valenzelektron des Natriums nicht in die Resonanzbahn heben, wie sich aus Gleichung (2) ergibt. Die Energie, die zur Anregung eines Na-Atoms zur Verfügung stände, beträgt

$$U' = \frac{m_{Na}}{m_{N_2} + m_{Na}} \cdot E_{N_2} = \frac{23{,}0}{28{,}0 + 23{,}0} \cdot 67 \text{ cal} = 30 \text{ cal}$$

gegenüber 48 cal, die zur Anregung erforderlich sind. Durch schnelle Stickstoffmoleküle ist also keinerlei Anregung möglich. Ein Na Cl-Molekül müßte aber nach Gleichung (2) sogar eine Translationsenergie von 169 cal haben, um Natrium anregen zu können. Wie diese Zahlen zeigen, gibt es überhaupt keine Möglichkeit einer Anregung mehr, sobald die Energie eines Elementarprozesses in Translationsenergie verwandelt worden ist, d. h. eine Anregung kann nur erfolgen, wenn ein Primärteilchen beim ersten Stoße nach seiner Bildung ein anregungsfähiges Atom trifft[1]). Aber auch diese Stöße werden nicht sämtlich zur Anregung des Atoms führen, denn auch hier kann natürlich die Energie in Translationsenergie verwandelt werden. Außerdem verlieren die angeregten Atome zum Teil durch Stöße zweiter Art ihre Energie, ehe sie zum Ausleuchten kommen. Auf diese Zerstreuung der Energie ist die geringe Intensität des Reaktionsleuchtens zurückzuführen.

Experimenteller Teil. Bei den Versuchen zur Anregung des Quecksilbers durch die Reaktion zwischen Natrium und Chlor wurde eine Apparatur benutzt, ähnlich der, wie sie Haber und Zisch zur Erzeugung der Natrium-Chlorflamme angeben. Es wurde so verfahren, daß der Natriumdampf durch einen Stickstoffstrom von gewöhnlichem Druck in den halogendampfhaltigen Reaktionsraum getragen wurde. Auf diese Weise mußten durch die freiwerdende Reaktionsenergie nicht nur die Reaktionsprodukte, sondern auch der Stickstoff erwärmt werden. Durch einen genügenden Stickstoffüberschuß ließ sich daher die Temperatur in der Reaktionszone tief genug halten, um sicher zu sein, daß ein etwa auftretendes Leuchten nicht durch die Temperatur angeregt wurde. Wie Haber und Zisch gezeigt haben, läßt sich auf diese Weise erreichen, daß selbst ein kalorimetrisch berechneter Höchstwert der Flammentemperatur unter dem Werte von 525° bleibt, unterhalb dessen ein absolut schwarzer Körper noch keine sichtbare Strahlung emittiert.

Das Natrium befand sich in der gewählten Versuchsanordnung (Fig. 1) in zwei Eisenschiffchen von 10 bis 12 cm Länge in dem 15 cm weiten Glasrohr *A*. Bei *D* trat in dieses Rohr der Stickstoffstrom ein, der vorher durch Überleiten über drahtförmiges, schwach rotglühendes Kupfer, über festes Kali, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd gereinigt und getrocknet und in einem 70 cm langen Rohre mit Natrium bei einer Temperatur von etwa 300° von den letzten Spuren Sauerstoff befreit worden

[1]) Voraussetzung ist, wie schon betont, daß das getroffene Atom keine beträchtliche kinetische Energie vor dem Stoß besitzt. Die Aufnahme von innerer Energie durch das N_2-Molekül könnte noch eine Komplikation bewirken.

war. Im Rohre A belud sich der Stickstoffstrom mit Natriumdampf, den er durch das etwa 4 mm weite Rohr K in den Reaktionsraum R führte. An der Stelle H konnte dem mit Natrium beladenen Stickstoffstrom ein zweiter hinzugemischt werden, der vorher in dem Rohr B über ein 25 cm langes Schiffchen mit metallischem Quecksilber strich. Der ganze Apparat wurde durch zwei elektrische Öfen O_1 und O_2 geheizt, um die für die Versuche geeigneten Dampfdrucke des Natriums und Quecksilbers herzustellen. Es wurden zwei Öfen verwendet, so daß die verschiedenen Teile

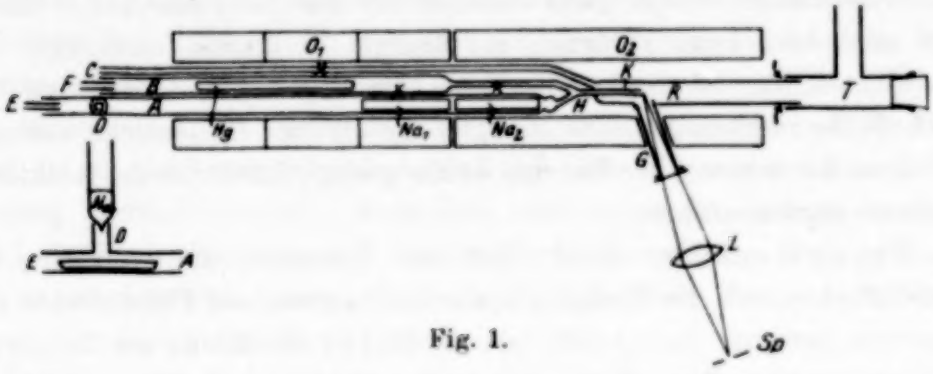


Fig. 1.

der Apparatur auf verschiedene Temperaturen geheizt werden konnten. Am Ende von R wurden durch den Ansatz T die Reaktionsprodukte abgesaugt.

Besondere Sorgfalt mußte darauf verwendet werden, das Natrium mit sauberer Oberfläche in den Apparat zu bringen. Die Oberfläche blieb dann trotz der großen überströmenden Stickstoffmengen mehrere Stunden lang so sauber, daß die Verdampfung nicht behindert wurde.

Das Halogen gelangte durch das Rohr C in den Reaktionsraum. Chlor wurde direkt aus einem Gasometer, Bromdampf mit Hilfe eines Stickstoffstromes in die Apparatur eingeführt. Ließ man nun zunächst nur den Stickstoffstrom, der bei einer Temperatur von 400 bis 500° über das Natrium strömte, mit einer Geschwindigkeit von 400 bis 600 ccm pro Minute in den mit Halogen beschickten Reaktionsraum eintreten, so zeigte sich auf der Mündung des Rohres K ein gelbleuchtender Flammenkegel. Die Länge dieses Kegels hing außer von der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs sehr stark von der Konzentration des Halogens im Reaktionsraum ab. Je weniger Halogen nachströmte, desto länger wurde der Kegel, die Spitze wurde immer lichtschwächer und verschwand schließlich vollständig, so daß nur noch ein kurzer, fast zylinderförmiger Ring, dessen Helligkeit nach der Spitze hin rasch abnahm, direkt an der Mündung von K übrigblieb. Bei den Versuchen zur Anregung der

Hg-Resonanzstrahlung wurde die Flamme stets so eingestellt, daß die Spitze eben verschwunden war, wobei etwa äquivalente Mengen Natrium und Chlor zugeführt werden mußten. Daher war, wenn man den zweiten mit Quecksilber beschickten Stickstoffstrom einschaltete, in der Reaktionszone freier, ungebundener Quecksilberdampf vorhanden. Dementsprechend fanden sich in den Reaktionsprodukten, die sich in dem kalten Teile des Rohres *R* niederschlugen, zahlreiche Tröpfchen metallischen Quecksilbers. Frühere Versuche mit einem im Prinzip gleichen Apparat hatten übrigens gezeigt, daß beim Einleiten eines stark quecksilberhaltigen Stickstoffstromes, dem etwas Natriumdampf hinzugesetzt wurde, in einen großen Chlorüberschuß ein doppelter Flammenkegel erschien. Der gelbe Natriumkegel brannte im Innern der grünen Quecksilberchlorflamme. Das Quecksilber reagiert also offenbar erheblich langsamer mit Chlor als das Natrium, so daß an der Reaktionstelle des Natriums stets noch freier Quecksilberdampf vorhanden ist. Bei den jetzt beschriebenen Versuchen trat die Quecksilberchlorflamme nicht auf, weil sowohl die Quecksilberkonzentration wie auch die Chlorkonzentration nicht groß genug war.

Um die Quecksilberresonanzlinie 2537 Å beobachten zu können, mußte der Apparat an der Beobachtungsstelle ein Quarzfenster erhalten [1]). Die Flamme wurde mit einer Quarzlinse auf den Spalt eines kleinen lichtstarken Steinheilschen Quarzspektrographen abgebildet. Die Länge des Spektrums zwischen 5890 Å und 2537 Å betrug etwa 44 mm. Bei den Aufnahmen der Quecksilberresonanzlinie hatte der Spalt eine Weite von 0,07 bis 0,10 mm.

Mit Belichtungszeiten von 3 bis 7 Stunden gelang es, eine Anzahl Aufnahmen der Reaktion von Natrium mit Chlor und Brom unter Zusatz von Quecksilberdampf herzustellen. Von drei Aufnahmen der Chlorreaktion zeigten alle außer der *D*-Linie und einer Anzahl Kohlenstoff-

---

[1]) Bei den notwendigen sehr langen Versuchsdauern stellten sich zwei Schwierigkeiten ein. Die festen Reaktionsprodukte überzogen sehr bald das Quarzfenster trotz besonderer Heizung mit einer im Ultraviolett undurchlässigen Schicht und sie verstopften die Mündung des Rohres *K*. Zur Vermeidung der ersten Störung wurde das Quarzfenster mit Hilfe eines Ansatzrohres, wie in der Fig. 1 ersichtlich, aus dem Ofen herausverlegt, so daß sich die Reaktionsprodukte an den gekühlten Wänden dieses Rohres und nicht mehr auf dem Quarz niederschlugen. Die Verstopfungen wurden durch häufige mechanische Reinigungen während des Versuchs beseitigt.

Nach einem Versuch mit einer Kalium-Quecksilber-Chlorflamme bei schwacher Rotglut, wurde in der Mündung von *K* eine klare blaue Perle gefunden, die in ihrem optischen Verhalten mit dem bekannten blauen Steinsalz übereinstimmte.

banden [1]) deutlich die Linie 2537 Å. Auf den Aufnahmen, die unter den gleichen Bedingungen von der Reaktion mit Brom gemacht wurden, ist stets nur die *D*-Linie, nie eine Spur der Quecksilberlinie zu sehen.

Als Beispiel gibt die folgende Tabelle die Daten eines Versuches.

Temperatur am Na_2 480°	Na-Dampfdruck 2,3 mm
„ „ Na_1 400°	
„ „ Hg 255 bis 267°	Hg-Dampfdruck 90 bis 110 mm
Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs über Na	etwa 420 ccm/min
Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs über Hg	etwa 100 ccm/min
Na-Partialdruck in der Reaktionszone	1,9 mm
Hg-Partialdruck in der Reaktionszone	17 bis 21 mm
Höchsttemperatur der Na-Reaktionszone	530° [2]).

Die Intensität der Hg-Linie entspricht auf den Aufnahmen der Chlorreaktion der Intensität der *D*-Linie; je schwächer die *D*-Linie ist, desto schwächer ist auch die Linie 2537 Å. Bei einem Kontrollversuch wurden die Schiffchen mit dem Natrium fortgelassen, alles übrige aber konstant gehalten, so daß nur Quecksilber und Chlor im Reaktionsraum vorhanden waren. Auf der Platte zeigt sich keine Spur einer Spektrallinie, in Übereinstimmung mit den Versuchen von Haber und Zisch. Eine thermische Anregung der Quecksilberlinie bei einer Temperatur von 530° ist ausgeschlossen, da diese Linie selbst bei der Temperatur der Bunsenflamme nicht angeregt wird [3]). Es ist also deutlich, daß die Hg-Linie durch die Reaktion zwischen Natrium und Chlor angeregt wurde.

Um des negativen Ergebnisses bei der Bromreaktion möglichst sicher zu sein, wurde schließlich hintereinander auf derselben Platte, und ohne daß an der Apparatur etwas geändert wurde, zuerst die Bromflamme mit einer Belichtungszeit von 7 Stunden, darauf die Chlorflamme mit einer Belichtungszeit von $5^1/_2$ Stunden photographiert. Das Spektrum der Chlorflamme zeigte außer der *D*-Linie die Quecksilberresonanzlinie und die Kohlebanden, das der Bromflamme nur die sehr kräftige *D*-Linie. Eine Vergrößerung dieser Aufnahme ist hier wiedergegeben (Fig. 2).

Die Natriumlinie und die Quecksilberlinie wiesen auf den Platten nicht sehr verschiedene Schwärzungen auf. Da die Empfindlichkeit der Platten, die mit Pinaflavol sensibilisiert wurden, im Gelben kleiner ist, als in der Gegend von 2537 Å, war die wahre Intensität der Natrium-

[1]) Der Kohlenstoff rührt aus Spuren von Verunreinigungen des Natriums her.
[2]) Siehe Haber und Zisch, l. c. S. 313.
[3]) Literatur bei Haber und Zisch, l. c. S. 318.

strahlung größer als die der Quecksilberstrahlung, aber jedenfalls ungefähr von der gleichen Größenordnung.

Nach den oben dargelegten Energieverhältnissen ist im Spektrum der Natriumflamme nicht nur das Auftreten der *D*-Linie, sondern auch das der nächsten Glieder der Hauptserie und einiger Linien der Nebenserien des Natriumspektrums möglich. Wenigstens die zweite Linie der Hauptserie, $1s - 3p$, bei 3303 Å, zu deren Anregung 86 cal erforderlich sind, konnte nach der energetischen Überlegung erwartet werden. Diese Linie ist aber auf keiner Aufnahme vorhanden. Indessen läßt sich über die relative Häufigkeit, mit der eine solche Anregung, verglichen mit der des $2p$-Zustandes zu erwarten ist, nichts zum voraus sagen, und die von Strutt und Fowler[1]) bei der Anregung des Natriums durch die viel energiereicheren Primärteilchen des aktiven Stickstoffs beobachtete starke Emission der Linie $1s - 3p$ kann nur erwähnt, aber nicht mit Erfolg in diesem Zusammenhang erörtert werden. Es wird deshalb auch rätlich sein, von einer Erörterung der Störungen abzusehen, die etwa die Gegenwart des Stickstoffs von Atmosphärendruck oder des Chlors auf das Ausleuchten hoch angeregter Atome ausüben könnte[2]).

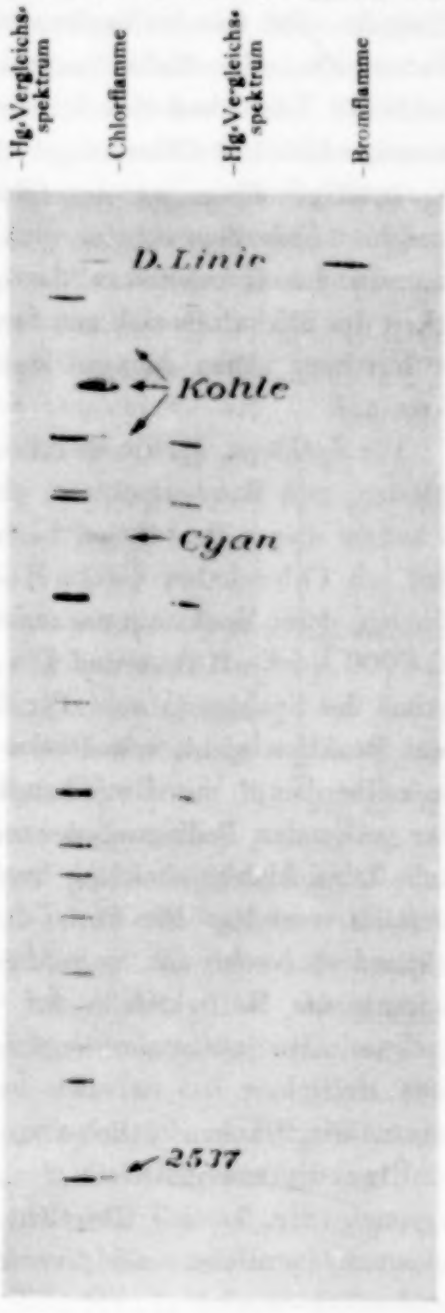


Fig. 2.

[1]) Proc. Roy. Soc. (A) **86**, 105, 1912.

[2]) Es sei des Interesses halber erwähnt, daß an und für sich rein energetisch ein Vorgang denkbar ist, der wohl die Hg-Resonanzlinie und die *D*-Linie, nicht aber die zweite Natriumlinie anregen kann. Ein schnelles N_2-Molekül muß nämlich nach der Formel (2) des Textes eine Translationsenergie von 128 cal haben, um auf ein Hg-Atom die zur Anregung erforderlichen 112 cal zu übertragen. Damit es an ein Na-Atom eine Anregungsenergie von 86 cal abgeben kann, müßte

Die Quecksilberhalogenreaktionen. Erhebliche Unterschiede gegenüber den Natriumflammen zeigen die Flammen des Quecksilberdampfes mit den Halogenen. Während die Natriumflammen noch bei einem Dampfdruck von einigen Zehntel Millimetern sichtbar sind, verschwinden die Quecksilberflammen schon bei einer 100 mal größeren Konzentration des Metalldampfes. Vor allem aber brauchen sie einen reichlichen Überschuß des Halogendampfes, während die Natriumchlorflamme selbst bei Chlormangel noch beobachtet wurde, wie bisweilen eine kräftige Bräunung des Glasrohres durch überschüssiges Natrium anzeigte. Außerdem neigten, wenigstens bei mäßigen Dampfdrucken, die Flammen des Quecksilbers dazu, bei wachsender Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs sich von dem Brennerrohr loszulösen. Die Flammen des Natriums saßen dagegen stets fest auf der Mündung des Brennerrohres auf.

Die Spektren, die die Reaktionen des Quecksilbers mit den Halogenen begleiten, sind Bandenspektren, eine Emission von Linienspektren wurde bei keiner dieser Reaktionen beobachtet. Bei der Reaktion von Quecksilber mit Chlor haben bereits Haber und Zisch eine grüne Lumineszenz gefunden, deren Spektrum ein zusammenhängendes Band zwischen 5950 Å und 3000 Å ist. Haber und Zisch geben auch eine Anzahl Intensitätsmaxima des Spektrums an. Die Quecksilberresonanzlinie fanden sie bei dieser Reaktion nicht, wie bereits erwähnt wurde. Die Reaktionen von Quecksilberdampf mit Bromdampf und mit Joddampf werden ebenfalls unter geeigneten Bedingungen von einer Lumineszenz begleitet, dagegen wurde keine Lichterscheinung beobachtet, wenn man das Halogen durch Sauerstoff ersetzte. Die Farbe der Quecksilberbromflamme ist gelb, ihr Spektrum erstreckt sich ungefähr von 6700 Å bis 4350 Å mit einem Maximum der Helligkeit in der Gegend von 5900 Å. Das Spektrum der Quecksilberjodflamme liegt zwischen 7350 Å und 4800 Å, seine größte Helligkeit hat es etwa bei 6200 Å. Dem unbewaffneten Auge erscheint die Flamme rötlich-orange bis rot gefärbt.

Über die energetischen Verhältnisse in diesen Flammen gibt das Diagramm (Fig. 3) eine Übersicht. Auf den drei mit Cl, Br und J bezeichneten Parallelen sind verschiedene Energiewerte für die Ver-

---

seine Translationsenergie 191 cal betragen, während es zur Anregung der *D*-Linie 107 cal benötigt. Ein N_2-Molekül, dessen kinetische Energie zwischen 128 und 191 cal liegt, kann also die Hg-Linie 2537 Å und die *D*-Linie, aber nicht die Natriumlinie 3303 Å anregen. Hier kommt diese Möglichkeit nicht in Betracht, da N_2-Moleküle mit so hohen Translationsenergien nicht auftreten können.

bindungen $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 aufgetragen. Entsprechende Punkte sind miteinander verbunden. Die Skale links gibt die Energien in kcal pro Mol an. Die mit U und 2 U bezeichneten Linien verbinden die Punkte, die den Bildungswärmen der drei Verbindungen im gasförmigen Zustand aus Quecksilberdampf und Halogengas, sowie deren doppelten Werten entsprechen. Die stark ausgezogenen Teile der Parallelen stellen die Spektren der Leuchterscheinungen bei den betreffenden Reaktionen dar, wenn man die Wellenlängen nach dem $h\nu$-Gesetz in Energien umrechnet. Nur wenn das Licht der entsprechenden Wellenlängen bei einem Übergang des strahlenden Moleküls in seinen Grundzustand ausgesendet wird, bedeuten diese Energien die Anregungsenergien. Die wirklich zur Anregung der Spektren erforderlichen Energien können also größer sein. Die Helligkeitsmaxima der Spektra sind durch Kreise bezeichnet. Zum Vergleich sind die Anregungsenergien der *D*-Linie und der Linie 2537 Å durch die beiden Horizontalen bei 48 cal und 112 cal in das Diagramm eingetragen. Die Kreuze stellen die ungefähren Helligkeitsmaxima der Spektren dar, die man erhält, wenn man durch $HgCl_2$-, $HgBr_2$-, bzw. HgJ_2-Dampf im Geisslerrohr eine elektrische Entladung schickt[1]).

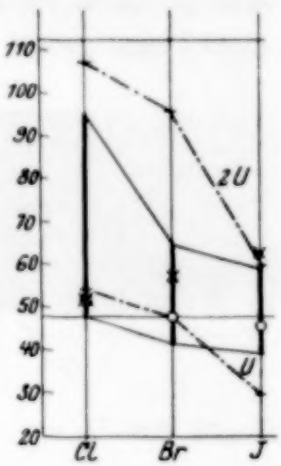


Fig. 3.

Wie man sieht, fallen die Maxima von Flammenspektrum und Entladungsspektrum beim Chlor zusammen; bei Brom und Jod fallen sie jedoch auseinander, das des Flammenspektrums nach kleineren, das des Entladungsspektrums nach größeren Energien hin. Um zu entscheiden, ob die beiden Spektren beim Chlor wirklich identisch sind, wurden Aufnahmen von ihnen mit einem kleinen Plangitter hergestellt. Das Spektrum der Flamme zeigt eine große Zahl ziemlich verwaschener, sehr regelmäßig angeordneter Maxima, die sich vollständig in den viel schärferen Bandenköpfen des Entladungsspektrums wiederfinden. Eine Vergrößerung der beiden Aufnahmen zeigt Fig. 4, in der die Übereinstimmung freilich nicht so prägnant hervortritt, wie auf den Platten. Es kann kein Zweifel sein, daß das Flammenspektrum im Geisslerrohrspektrum völlig enthalten ist. Ob dieses Spektrum dem $HgCl_2$-Molekül zuzuschreiben ist oder dem HgCl, ist nicht ganz sicher, weil eine Entladung in dem Dampfe über Quecksilberchlorür ebenfalls dieses Spektrum zeigt. Der

[1]) Siehe W. Lohmeyer, ZS. f. wiss. Photographie **4**, 367, 1906.

Dampf des Chlorürs scheint jedoch unter gewöhnlichen Verhältnissen weitgehend oder vollständig in Hg und $HgCl_2$ dissoziiert zu sein[1]). Danach gehört das Spektrum also wahrscheinlich dem $HgCl_2$ an.

Bei den Reaktionen des Quecksilbers mit Brom und Jod treten nicht die im Blauen bzw. Violetten gelegenen Spektren auf, die man bei einer elektrischen Entladung im $HgBr_2$-Dampf und HgJ_2-Dampf erhält, sondern es werden andere, weiter nach dem Roten gelegene Spektren emittiert, die im Geisslerrohr nicht vorhanden sind. Über die Träger dieser Emission läßt sich etwas Sicheres bisher nicht aussagen.

Um die Anregung der Flammenspektren der Quecksilberhalogenreaktionen energetisch zu verstehen, müssen wir zurückgreifen auf das, was im ersten Teile dieser Arbeit über die Möglichkeit von Doppelanregungen gesagt wurde. Ein Blick auf das Diagramm (Fig. 3) zeigt

Fig. 4.

nämlich, daß die einfache Bildungsenergie der zweiwertigen Verbindung in keinem Falle zur Anregung der Spektren ausreicht. Die zweiwertigen Verbindungen sind hier aber wohl als primäre Produkte der Reaktion zu erwarten. Denn die Reaktionen, die freie Halogenatome abspalten können nach der Art $Hg + Cl_2 = HgCl + Cl$, sind nur schwach exotherm, während die Bildung der zweiwertigen Verbindungen mit beträchtlichen Wärmetönungen vor sich geht. Aber selbst wenn man die Bildung der einwertigen Verbindungen aus den Atomen (nach Art $Hg + Cl = HgCl$) als anregenden Elementarprozeß annimmt, so bedeutet dies nur ein Freiwerden einer um 4 bis 6 cal größeren Energie. Eine einzelne primäre Reaktion kann also das Leuchten dieser Flamme nicht hervorrufen, man muß vielmehr, wie es schon Haber und Zisch taten, ein Zusammenwirken der Energien zweier Elementarprozesse annehmen, dadurch daß infolge des sehr viel höheren Partialdruckes der reagierenden Bestandteile zwei energiereiche Gebilde miteinander zusammenstoßen. Die

[1]) Siehe Smith und Menzies, ZS. f. phys. Chem. **76**, 254, 1911.

doppelte Bildungsenergie genügt in allen Fällen, um das in der Flamme auftretende Spektrum zu erklären. Sie reicht dagegen bei der Brom- und Jodreaktion nicht aus, um das gesamte entsprechende Geisslerrohrspektrum anzuregen. In Übereinstimmung damit waren die im Geisslerrohr beobachteten Spektren in diesen beiden Flammen nicht vorhanden.

Wie die Versuche zeigen, treten bei $HgBr_2$ und HgJ_2 zwei verschiedene Spektren auf, das eine in der Flamme, das andere im Geisslerrohr, während bei $HgCl_2$ nur ein Spektrum auftritt. In Verbindung hiermit ist es von Wichtigkeit, daß bei einigen Versuchen auch in der Quecksilberchlorflamme ein zweites, röteres Spektrum beobachtet wurde. Diese orangefarbene Flamme war jedoch so instabil, daß sie sich bisher spektral nicht untersuchen ließ. Auf eine Diskussion der sich bietenden Anregungsmöglichkeiten für die Spektren soll hier nicht näher eingegangen werden.

Experimenteller Teil. Die Apparatur, in der die Quecksilberhalogenreaktionen untersucht wurden, war im wesentlichen die gleiche, wie sie bei der Anregung der Quecksilberresonanzlinie in der Natriumchlorflamme verwendet wurde (s. Fig. 1). Es fehlten das Rohr B und das Quarzfenster. Um an der Mündung von K eine genügend große Chlorkonzentration zu erhalten, war die Einführung von C, wie Fig. 5 zeigt, abgeändert.

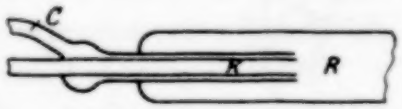


Fig. 5.

Der tiefste Wert der Temperatur, bei dem die Quecksilberbromflamme noch beobachtet wurde, war 225° im Ofen O_1, in dem sich das Schiffchen mit dem Quecksilber befand, während der Ofen O_2, d. h. der Reaktionsraum R, eine Temperatur von 240° hatte. Die Wärmetönung der Reaktion ergibt sich aus den Gleichungen

$$\begin{aligned}
\{Hg\} + \{Br_2\} &= [HgBr_2] + 41 \text{ cal} \\
(Br_2) &= \{Br_2\} + 7 \text{ „} \\
(Hg) &= \{Hg\} + 14 \text{ „} \\
[HgBr_2] &= (HgBr_2) - 14 \text{ „} \\
\hline
(Hg) + (Br_2) &= (HgBr_2) + 48 \text{ cal.}
\end{aligned}$$

Für die oben angegebenen Temperaturen, denen ein Quecksilberdampfdruck von 39 mm in O_1 entspricht, ergibt sich als kalorimetrischer Höchstwert der Flammentemperatur 574° [1]).

[1]) Siehe Haber und Zisch, l. c.

Die Quecksilberjodflamme wurde dicht oberhalb einer Temperatur von 235° in O_1 noch beobachtet, wenn die Temperatur in O_2 270° betrug. Die Wärmetönung dieser Reaktion läßt sich bestimmen aus den Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\{Hg\} + [J_2] &= [HgJ_2] + 25 \text{ cal} \\
(Hg) &= \{Hg\} + 14 \text{ „} \\
(J_2) &= [J_2] + 6 \text{ „} \\
[HgJ_2] &= (HgJ_2) - 15 \text{ „} \\
\hline
(Hg) + (J_2) &= (HgJ_2) + 30 \text{ cal.}
\end{aligned}$$

Als Höchstwert der Flammentemperatur ergeben diese Daten einen Wert von 525° C.

Die wahren Temperaturen der Flammen lagen sicher unter den berechneten Höchstwerten. Diese Werte liegen nun nicht mehr, wie bei der Reaktion von Quecksilber mit Chlor, unterhalb von 525°, aber doch dieser Temperatur so nahe, daß eine rein thermische Emission der Spektren, die sich bis ins Blaue erstrecken, nicht möglich ist. Man muß daher die Leuchterscheinungen bei den beiden untersuchten Reaktionen als Chemilumineszenzen ansehen.

Eine eingehende Untersuchung wurde dem Spektrum der Quecksilberchlorflamme gewidmet. Um das Spektrum der Flamme mit größerer Auflösung photographieren zu können, war es notwendig, sowohl die Helligkeit der Flamme zu steigern, als auch die Belichtungszeiten so weit wie möglich auszudehnen. Nach einer Angabe von Haber und Zisch, die bestätigt wurde, ändert sich das Spektrum der Quecksilberchlorflamme, soweit es der subjektiven Beobachtung zugänglich ist, nicht, wenn man den Quecksilberdampfdruck so weit erhöht, daß die Flammentemperatur den Wert von 525° überschreitet. Es wurde daher jetzt auf die Temperatur keine Rücksicht genommen, sondern das Quecksilber bis zur Siedetemperatur erhitzt, um eine möglichst helle Flamme zu erhalten. Durch die großen reagierenden Mengen wurde nun so viel Sublimat erzeugt, daß in kurzer Zeit das kalte Ende des Rohres, in dem die Reaktion vor sich ging, völlig verstopft war. Um dem abzuhelfen, erwies sich der durch Fig. 6 dargestellte Apparat als brauchbar. Er beruht auf demselben Prinzip wie die früher beschriebenen Apparate. Quecksilber befand sich in *B*, Stickstoff strömte bei *A*, Chlor bei *D* ein. Die spaltförmige Gestalt der Mündung von *C* hatte den Zweck, der Flamme in der Längsrichtung des Spaltes eine größere Helligkeit zu geben. Das etwa 20 mm weite Absaugerohr *E* wurde im Verlauf von 1 bis $1^1/_2$ Stunden vollständig verstopft und mußte nach dieser Zeit gegen ein Reserverohr ausgewechselt

werden. Mit diesem Verfahren konnten Belichtungszeiten bis zu 20 und 30 Stunden erreicht werden.

Die Gestalt der Flamme war nicht die eines so scharfen und dünnen Kegelmantels, wie bei der Natriumflamme. Nach innen scharf durch einen hellen Rand begrenzt, hatte sie außen einen ziemlich breiten, etwas lichtschwächeren Saum, dessen Spitze sich unscharf nach oben verlor. In den äußersten, schon sehr wenig intensiven Teilen war sie bräunlich gefärbt. Die Aufnahmen wurden mit einem Hilgerschen Spektrographen gemacht, dessen dispergierender Teil die Kopie eines kleinen Plangitters oder ein Glasprisma mit konstanter Ablenkung war. Der Spalt konnte nicht enger als 0,135 mm gewählt werden, da sonst die Intensität zu einer Aufnahme nicht ausreichte. Die Flamme wurde mit einer Linse auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Die auf S. 942 wiedergegebene Aufnahme ist mit dem Gitter hergestellt. Die Belichtungszeit betrug 15 Stunden.

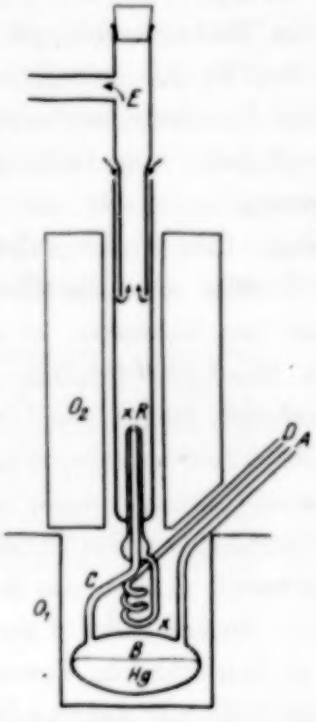


Fig. 6.

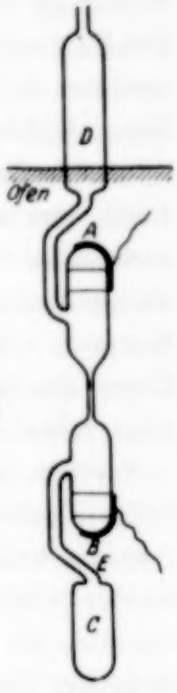


Fig. 7.

Zur Erzeugung des Entladungsspektrums, das bei der gleichen Spaltbreite des Spektrographen mit einer Belichtungszeit von 9 Minuten aufgenommen wurde, diente ein Geisslerrohr von der durch Fig. 7 dargestellten Form. Das ganze Rohr befand sich in einem elektrischen Ofen, durch dessen Fenster das Spektrum photographiert werden konnte. Das Kölbchen *C* wurde vor dem Anschmelzen an das Rohr *E* zu dreiviertel mit Sublimat gefüllt. Heizte man den Ofen auf 150 bis 250° so destillierte das Sublimat nach *D* hinüber, wo es sich dicht über dem Ofen vollständig kondensierte, wenn man dort das Glasrohr durch Gegenblasen eines Luftstromes kühlte. Durch den destillierenden $HgCl_2$-Dampf wurde in dem Rohre *AB* mit Hilfe eines kleinen Induktoriums eine nichtkondensierte Entladung geschickt. Da eingeschmolzene Platinelektroden zu leicht sprangen, wurden Außenelektroden in Form von auf *A* und *B* aufgehobenen Messinghauben benutzt. Die Helligkeit der Entladung war nicht merklich kleiner als bei der Verwendung der Platinelektroden.

Der Dampfdruck des Sublimats betrug bei der oben wiedergegebenen Aufnahme (Fig. 4) 3 mm. Während der ganzen Aufnahmezeit blieb das Entladungsrohr an der Hochvakuumpumpe, so daß Verunreinigungen sich nicht ansammeln konnten.

Das gleiche Spektrum wie im Sublimatdampf wurde gefunden, wenn man das Kölbchen *C* mit Kalomel füllte. Es blieb unverändert, wenn man dem Sublimatdampf bei *E* einen Chlorstrom, dem Kalomeldampf Quecksilberdampf hinzusetzte.

Anhang.

Spektren aus Verunreinigungen des Natriums bei der Einwirkung von Natriumdampf auf Chlor. Außer der Anregung der *D*-Linie und der Hg-Resonanzlinie wurde die Anregung einiger weiterer Spektren in der Natriumchlorflamme beobachtet. Solange Chlor in großem Überschuß vorhanden war, bestand das Spektrum der gewöhnlichen Natriumchlorflamme nur aus der *D*-Linie und einem kontinuierlichen Band, das sich, hinter der *D*-Linie rasch ansteigend, bis ins Violett erstreckte. Wählte man die Chlorkonzentration aber etwa gleich der Konzentration des Natriums, so zeigten sich im Spektrum stets einige Gruppen von Bandenköpfen, die der Kohle und dem Cyan angehören. Diese Bandenköpfe traten nicht mehr auf, wenn man statt des Chlors ganz reines Brom verwendete, waren aber deutlich, wenn auch schwach, vorhanden, sobald Brom benutzt wurde, das nicht völlig chlorfrei war. Diese Erscheinungen wurden ebenfalls in dem durch Fig. 1 dargestellten Apparat untersucht, an dem das Rohr *B* und das Rohr *G* mit dem Quarzfenster fehlten. In das Rohr *A* wurde ein längeres Natriumschiffchen geschoben, als in den früheren Versuchen, so daß wegen der besseren Sättigung des Stickstoffs mit Natriumdampf, die nun eintrat, bei etwas niedrigeren Temperaturen gearbeitet werden konnte.

Brachte man in diesem Apparat die Natriumflamme bei genügendem Chlorüberschuß zum Brennen und ließ dann die Chlorkonzentration langsam kleiner werden, so ging mit der Gestalt des Kegels die bereits beschriebene Veränderung vor sich: er wurde steiler und länger, und die Spitze verschwand allmählich. Dabei verlor er im ganzen an Intensität. Gleichzeitig trat eine Änderung der Farbe ein, die von dem reinen Gelb der *D*-Linie in ein grünliches Gelb überging. Wurde der Chlorstrom ganz unterbrochen, so daß das in *R* vorhandene Halogen langsam aufgebraucht wurde, so bekam die Flamme eine grüne, zuletzt oft sogar eine blaue Farbe. Der ringförmige Rest des Flammenkegels bog sich dabei

nach außen um, und verlor immer mehr an Schärfe und Intensität, bis er nur noch einen verschwommenen bläulichen Schimmer an der Mündung von *K* bildete und schließlich ganz erlosch. Verfolgte man diese Veränderungen der Flamme in einem Taschenspektroskop, so sah man zunächst den kontinuierlichen Hintergrund an Helligkeit verlieren und verschwinden. Darauf erschienen, zuerst im äußersten Blau, dann im Blauen, Grünen und Gelbgrünen vier Bandengruppen. Die *D*-Linie blieb dabei zu Anfang ziemlich unverändert, verlor aber bald stark an Intensität. Währenddessen nahm die neue Gruppe an Helligkeit zunächst zu und klang dann langsamer als die *D*-Linie ab, so daß zum Schluß oft diese Gruppe allein übrigblieb.

Es gelang, bei einer Temperatur der Öfen von 425°, der ein kalorimetrischer Höchstwert der Flammentemperatur von 439° entspricht, mit einer Belichtungszeit von $3^1/_2$ bis $4^1/_2$ Stunden dieses Spektrum mit dem kleinen Steinheilschen Quarzspektographen bei einer Spaltbreite von 0,063 bis 0,075 mm zu photographieren. Dabei zeigte sich, daß die Banden dem Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen zugehören. Eine etwa dreifache Vergrößerung der Aufnahme ist hier wiedergegeben.

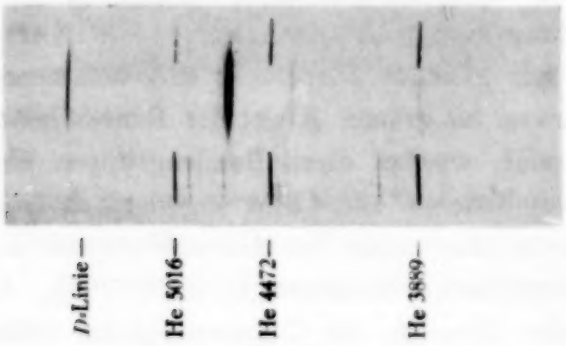


Fig. 8.

Das Vergleichsspektrum ist das Spektrum einer Heliumlampe. Die Aufnahme wurde auf dem selbstregistrierenden Mikrophotometer im Einsteinturm des Astrophysikalischen Instituts in Potsdam ausphotometriert[1]). Aus einer Ausmessung der Photometerkurve wurden durch Interpolation zwischen den He-Linien mit Hilfe der Hartmannschen Dispersionsformel folgende Wellenlängen auf etwa 2 Å genau berechnet:

5896	5166	4736	4679	4366	3883
	5129	4715	4667	4353	3871
		4695			3864
					3854

[1]) Für die Erlaubnis zur Benutzung des Photometers sind wir Herrn Prof. E. Freundlich zu Dank verpflichtet.

Die erste ist die D-Linie des Natriums. Die zweite und dritte Gruppe gehören dem Swanschen Spektrum an, das nach A. Reis[1]) dem Kohlenstoff zugeordnet werden muß. Sie stimmen mit den ersten zwei bzw. drei Köpfen der dritten und vierten Gruppe dieses Spektrums innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Außerdem wurde subjektiv eine Gruppe ungefähr bei 5600 Å beobachtet, die wahrscheinlich die zweite Gruppe des Swanschen Spektrums ist. Die vierte und fünfte Gruppe der Tabelle stimmt mit zwei Bandengruppen überein, die im Spektrum des CO bei hohem Druck auftreten. Eben diese vier Bandenköpfe haben Strutt und Fowler[2]) bei der Einwirkung von aktivem Stickstoff auf sorgfältig getrocknetes Cyan gefunden. Fowler[3]) gibt die Wellenlängen 4679, 4663; 4365, 4353 Å an. Die zweite Zahl weicht ziemlich stark von der oben angegebenen ab; dieser Kopf ist jedoch in der Flamme ziemlich unscharf und breit. Strutt und Fowler vermuten, daß die Banden nicht dem CO, sondern dem Kohlenstoff selbst zugehören. Die letzte Gruppe des Flammenspektrums ist die Hauptgruppe des Cyanspektrums, die ebenfalls Strutt und Fowler bei ihren Versuchen fanden.

Ein Teil der Photometerkurve, der die dritte und vierte Gruppe des Flammenspektrums zeigt, ist hier wiedergegeben wegen der auffallenden Intensitätsverteilung dieser Gruppe. Die zweite Kurve ist eine Photometrierung der mit gleicher Dispersion aufgenommenen dritten Gruppe des Swanspektrums im grünen Kegel der Bunsenflamme.

Wie es scheint, werden diese Bandengruppen ebenfalls durch die Reaktion zwischen Natrium und Chlor angeregt, da kein Leuchten beobachtet wurde, wenn man statt des Natriumdampfes unter den gleichen Bedingungen verschiedene Kohlenwasserstoffe (CH_4, C_2H_2, Leuchtgas, Benzoldampf) oder Cyan in die Chloratmosphäre einleitete. Über die Herkunft des Kohlenstoffes, läßt sich bisher nichts Sicheres aussagen. Er scheint aus dem Natrium selbst zu stammen, in dem sich vielleicht beim Umschmelzen im Eisenrohr vor dem Versuch Carbide bildeten. Kühlen des Stickstoffstromes mit flüssiger Luft, bevor er in den Apparat eintrat, beeinflußte die Helligkeit der Banden nicht. Genauere Untersuchungen über diesen Punkt müssen einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben.

Ähnliche Beobachtungen über den Einfluß der Chlorkonzentration wie an den Kohlebanden wurden an dem Bandenspektrum des Kupfer-

[1]) ZS. f. phys. Chem. **88**, 513, 1914.

[2]) l. c.

[3]) Monthly Not. **70**, 484, 1910; siehe auch Kaysers Handb. d. Spektroskopie, Ergänzungsband.

chlorids gemacht, das im Spektrum der Chlornatriumflamme auftrat, wenn man in das Natrium beim Umschmelzen vor dem Versuch kurze Zeit lang einen Kupferdraht eintauchte. Bei diesen Versuchen verschwand mit abnehmender Chlorkonzentration die *D*-Linie, ebenso wie bei den früheren Versuchen, schneller als das fremde Spektrum. Das ist wohl daraus zu erklären, daß nicht mehr alles Natrium mit Chlor reagierte,

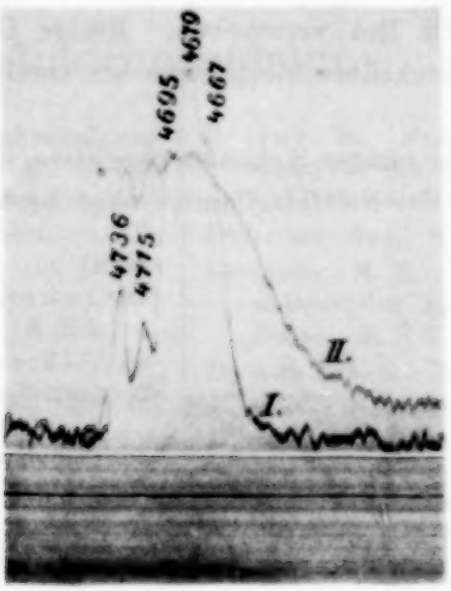


Fig. 9.

und daher der ganze Reaktionsraum mit Natriumdampf angefüllt war, wie man an der Bräunung des Glasrohres nach einem solchen Versuch erkennen konnte. Durch den überschüssigen Natriumdampf wurde die *D*-Linie absorbiert.

Zusammenfassung.

1. Der Mechanismus des nichtthermischen Leuchtens molekularer chemischer Reaktionen im Gasraum wird diskutiert und es wird untersucht, welche Prozesse in der Hauptsache für die Anregung einer Strahlung in Betracht kommen. Eine Methode zur Untersuchung von Gasreaktionen auf ihre Elementarprozesse wird angegeben.

2. Die theoretischen Erwartungen werden bestätigt durch die Anregung der Resonanzlinie 2537 Å des Quecksilbers durch die Reaktion zwischen Natriumdampf und Chlor und ihr Nichterscheinen bei der Reaktion zwischen Natriumdampf und Brom.

3. Bei den Reaktionen von Quecksilberdampf mit Brom- und Joddampf werden, ebenso wie von Haber und Zisch bei der Reaktion mit

Chlor, keine Linienspektren, sondern Bandenspektren gefunden. Zu ihrer energetischen Erklärung muß man das Zusammenwirken von zwei Elementarprozessen annehmen.

4. Bei der Quecksilberchlorreaktion stimmt das in der Flamme beobachtete Bandenspektrum mit dem Spektrum einer elektrischen Entladung in $HgCl_2$-Dampf überein, bei der Brom- und Jodreaktion sind die beiden Spektren verschieden, die Flammenspektren sind gegenüber den Entladungsspektren nach Rot verschoben. Einige Beobachtungen zeigen, daß auch in der Quecksilberchlorflamme ein zweites, röteres Spektrum auftreten kann.

5. Die Anregung einiger Kohlenstoffspektren, des Cyan- und Kupferchloridspektrums in der Na-Chlorflamme wird beobachtet.

Autorenregister.

Anderson, Wilhelm. Die physikalische Natur der Sonnenkorona. II. S. 453.

Antinori, Albino. Über den Ursprung des Johnsen-Rahbek-Effekts. S. 705.

Becker, Gotthold. Über die Druckabhängigkeit der Absorption des Chlorwasserstoffs im Ultrarot. S. 255.

Blackett, P. M. S. und Franck, J. Anregung von Spektren des Wasserstoffs durch Elektronenstoß. S. 389.

Blau, Marietta. Die photographische Wirkung von H-Strahlen aus Paraffin und Aluminium. S. 285.

Bohr, N. Über die Wirkung von Atomen bei Stößen. S. 142.

Born, M. und Jordan, P. Zur Quantenmechanik. S. 858.

Bothe, W. Der Streukoeffizient für harte Röntgenstrahlen. S. 819.

Bredig, Max s. Kallmann.

Brill, A. Über den Entwicklungsgang der Sterne. S. 676.

Bruns, Heinrich. Über die Beeinflussung des Leitvermögens wässeriger Lösungen von Jodcadmium und Jodkalium durch Jod. S. 751.

Bucherer, A. H. Bemerkungen zur Erwiderung des Herrn G. Maneff auf meine Kritik seiner Gravitationsgleichung. S. 634.

Burger, H. C. s. Moll.

Busse, Wolfgang. Das photographische Schwärzungsgesetz für homogene Röntgenstrahlen. S. 11.

Butkow, K. Zur Bemerkung von F. Twyman über meine Arbeit: „Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers". S. 548.

Czerny, M. Messungen im Rotationsspektrum des HCl im langwelligen Ultrarot. S. 227.

Dobronrawov, N. s. Joffé.

Dorgelo, H. B. Die Lebensdauer der metastabilen s_3- und s_5-Zustände des Neons. S. 766.

Dymond, E. G. Dissoziation und Fluoreszenz von Joddampf. S. 553.

Eggert, J. und Noddack, W. Zur Photochemie photographischer Schichten. Bemerkungen zu der vorangehenden Arbeit von F. Weigert. S. 918.

Ehrenfest, P. Energieschwankungen im Strahlungsfeld oder Kristallgitter bei Superposition quantisierter Eigenschwingungen. S. 362.

Ehrenfest-Afanassjewa, T. Berichtigung zu der Arbeit: Zur Axiomatisierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. S. 638.

Eriksson, G. und Hulthén, E. Über die Bandenspektra von Aluminium. S. 775.

Fedoroff, W. S. s. Schaposchnikow.

Föppl, O. Trägheit und Äther. S. 273.

Franck, J. s. Blackett.

Fränz, Hans und Kallmann, Hartmut. Anregung von Gasspektren durch chemische Reaktionen. S. 924.

Friederich, Ernst. Berichtigungen zu meiner Arbeit: Über bisher unbekannte Eigenschaften einfacher Verbindungen und Betrachtungen über die Arten des festen Zustandes. S. 637.

Friese, J. und Waetzmann, E. Absolute Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen. S. 131.

Fues, E. Was bedeutet die Separierbarkeit der Hamiltonschen Differentialgleichung für die Periodizität einer Bewegung? S. 788.
Gaviola, E. und Pringsheim, Peter. Eine versuchstechnische Ursache für die scheinbar zu geringe Polarisation der Resonanzstrahlung im magnetischen Felde. S. 1.
Gieseler, H. und Grotrian, W. Über die Vervollständigung der Serien im Bleibogenspektrum. S. 374.
Goldstein, E. Über sekundäre Magnetkanalstrahlen. S. 893.
Grotrian, W. s. Gieseler.
Gudden, B. und Pohl, R. Zum Nachweis des selektiven Photoeffekts. S. 245.
— — Zur lichtelektrischen Leitung bei tiefen Temperaturen. S. 249.
Güntherschulze, A. Der normale Kathodenfall in Krypton und Xenon. S. 549.
— Elektronenbahnen. S. 639.
Hahn, Otto und Meitner, Lise. Die β-Strahlspektren von Radioactinium und seinen Zerfallsprodukten. S. 795.
Heitler, Walter. Zu Einsteins Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes. S. 526.
Holtsmark, J. Über die Absorption in Na-Dampf. S. 722.
Hulthén, E. s. Eriksson.
Hund, F. Zur Deutung verwickelter Spektren. II. S. 296.
— Versuch einer Ableitung der Gittertypen aus der Vorstellung des isotropen polarisierbaren Ions. S. 833.
Inge, Lydia u. Walther, Alexander. Durchschlag von Isolatoren bei hohen Temperaturen. S. 15.
Joffé, A. und Dobronrawov, N. Beobachtungen über die Ausbreitung von Röntgenimpu'sen. S. 889.
Jordan, P. s. Born.
Kallmann, Hartmut u. Bredig, Max. Über die Ionisation des Wasserstoffs durch langsame Elektronen. S. 736.
— s. Fränz.
Käppler, G. s. Weigert.
Klemperer, Otto. Über Geschwindigkeitsverluste von Kathodenstrahlen in Metallfolien. S. 532.
Ladenburg, R. Die diamagnetische und die paramagnetische Drehung der Polarisationsebene. S. 898.
Laue, M. v. Piezoelektrisch erzwungene Schwingungen von Quarzstäben. S. 347.
Leiss, Carl. Über zwei neue Monochromatoren mit Vorzerleger (Doppelmonochromatoren) für das sichtbare und das U.-V.-Gebiet. S. 103.
Lewschin, W. L. Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. VI. S. 330.
Ludloff, H. Zur Termdarstellung der HgH-Banden. S. 485.
Luther, R. Ein mechanisch-graphisches Verfahren zum Eliminieren gemeinsamer Variablen aus 2 oder 3 Funktionen. S. 337.
Meißner, Otto. Geodätische Bemerkung zur Relativitätstheorie. S. 684.
Meitner, Lise. Die γ-Strahlung der Actiniumreihe und der Nachweis, daß die γ-Strahlen erst nach erfolgtem Atomzerfall emittiert werden. S. 807.
— s. Hahn.
Mensing, Lucy. Zur Störungsmechanik der Molekülmodelle. S. 602.
— Beitrag zur Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien. S. 611.
Milaan, J. B. van. Intensitätsmessungen im Eisenspektrum. I. S. 921.
Moll, W. J. H. und Burger, H. C. Das Thermorelais. S. 109.
— — Empfindlichkeit und Leistungsfähigkeit eines Galvanometers. S. 112.
Müller, Carl. Registrierapparat zur direkten Aufnahme von Durchlässigkeitskurven absorbierender Substanzen und spektraler Effekte. S. 824.
Noddack, W. s. Eggert.
Perucca, E. Elektrisierung durch Reibung zwischen festen Körpern und Gasen. S. 120.
Pohl, R. s. Gudden.
Pokrowski, G. I. Über die Lichtzerstreuung in der Atmosphäre. S. 49.
— Über die Helligkeit einer leuchtenden Schicht. S. 496.
Predwoditelew, A. Über die spezifische Wärme der Wasserstoffmolekel. S. 178.
Pringsheim, Peter s. Gaviola.

Raschevsky, N. v. Druckfehlerberichtigung. S. 548.
Reiche, F. und Thomas, W. Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustand zugeordnet sind. S. 510.
Reichenbach, Hans. Über die physikalischen Konsequenzen der relativistischen Axiomatik. S. 32.
Rohmann, Hermann. Über den elektrischen Kontakt zwischen glühender und kalter Elektrode im Vakuum. S. 94.
Rosa, M. La. Über die empirische Grundlage des ballistischen Prinzips der Lichtfortpflanzung. S. 698.
Roy, S. C. Die Anwendung der Lichtquanten in der Theorie der chemischen Reaktionsfähigkeit. S. 499.
Schaposchnikow, K. und Fedoroff, W. S. Zur Mechanik der Elektronen und Lichtquanten. S. 402.
Schottky, W. Über das Verdampfen von Elektronen. S. 645.
Schüler, H. und Wolf, K. L. Über Dispersionskonstanten und kritische Elektronengeschwindigkeiten des molekularen Wasserstoffs. S. 343.
Schütz, Wilhelm. Bemerkung zu einer Arbeit von H. Schulz: Kalkspatlinsen als Polarisatoren. S. 545.
Smekal, Adolf. Über „metastationäre" Atom- und Molekülzustände. S. 81.
Sponer, H. Anregungspotentiale der Bandenspektren des Stickstoffs. S. 622.
Stetter, Georg. Die Massenbestimmung von „H"-Partikeln. S. 158.
Stintzing, Hugo. Eine mögliche Bedeutung der Tetraederzahlen im natürlichen System für die Atommassen und den Atombau. S. 686.
Stücklen, Hildegard. Das Linien- und Bandenabsorptionsspektrum des Kupfers und seine Feinstrukturlinien. S. 562.
Szivessy, G. Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten. S. 474.
Tamm, Ig. Versuch einer quantitativen Fassung des Korrespondenzprinzips und die Berechnung der Intensitäten der Spektrallinien. I. S. 59.
Tartakowsky, P. Über den Diamagnetismus und den anomalen Zeemaneffekt. S. 216.
Thomas, W. Zum quadratischen Starkeffekt der Alkalien. S. 586.
— s. Reiche.
Tingwaldt, Carl. Über den Einfluß der Entgasung einer von Kathodenstrahlen getroffenen Metallplatte auf die ausgelöste Elektronenstrahlung. S. 280.
Trumpy, B. Maximalintensität und Breite der Hauptserienlinien des Natriums. S. 715.
Vrkljan, V. S. Bemerkung über die Form der Jacobischen zweiten Integrale der Bewegungen. S. 27.
Waetzmann, E. s. Friese.
Walther, Alexander s. Inge.
Weigert, F. Zur Photochemie photographischer Schichten. S. 907.
— und Käppler, G. Berichtigung. S. 80.
Weissenberg, K. Kristallbau und chemische Konstitution. 1. Mitteilung. Die Transformationseigenschaften der Objekte und ihre systematische und physikalische Bedeutung. S. 406.
— — 2. Mitteilung. Die geometrische Strukturtheorie der Kristalle. S. 420.
— — 3. Mitteilung. Die Analyse des Kristallbaues. S. 433.
Wentzel, Gregor. Zur modellmäßigen Interpretation der Erdalkalispektren. S. 730.
Wintner, Aurel. Berichtigung zu der Arbeit von A. Wintner: Störungstheorie und Perihelformel. S. 547.
Wolf, K. L. s. Schüler.
Wolmeringer, Paula. Die Helligkeitsverteilung auf beleuchteten Zylinderflächen. S. 184.
Wwedensky, B. Über die Hautwirkung in Kreiszylindern mit komplexer Permeabilität. S. 309.